This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

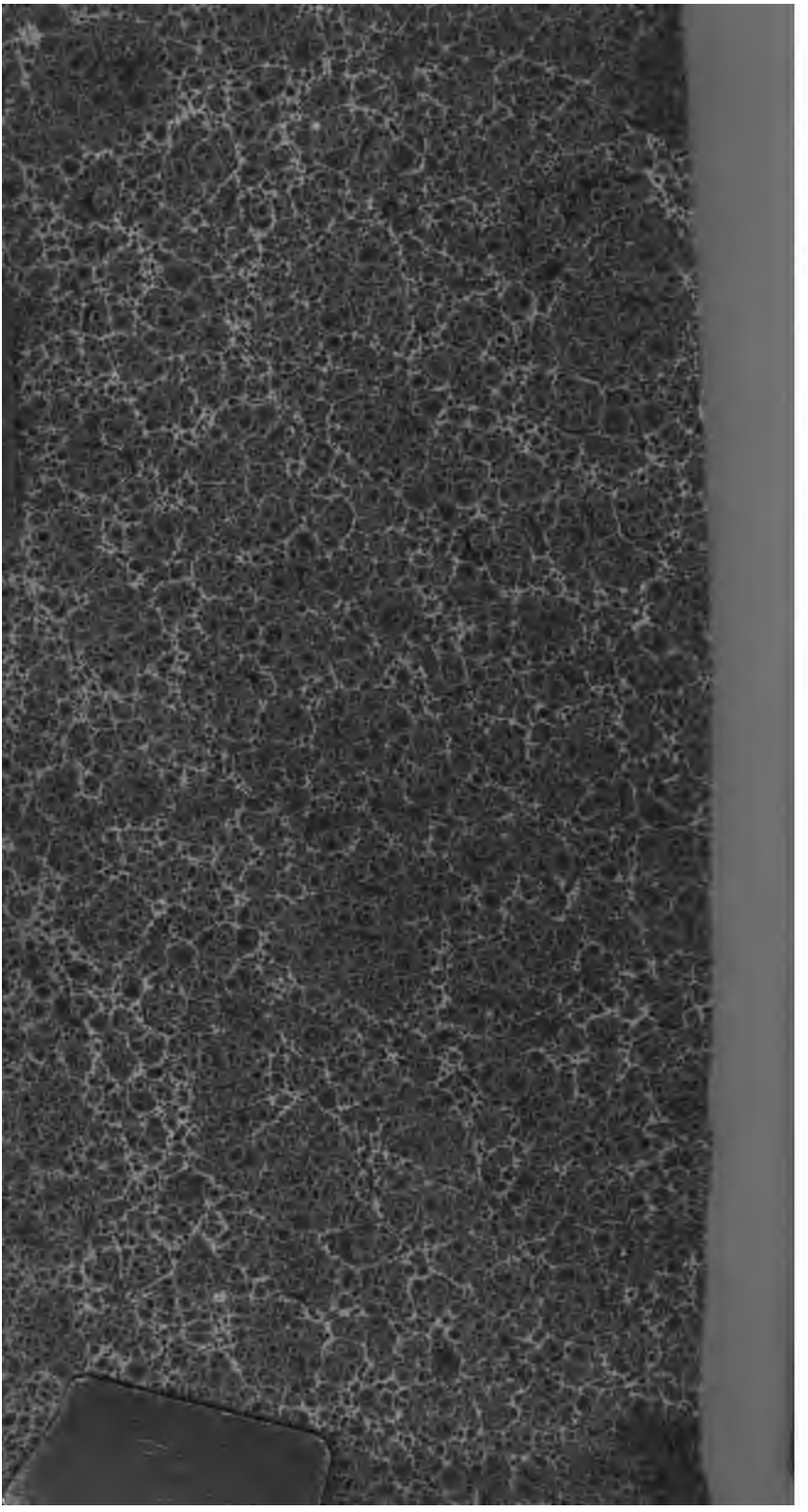
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

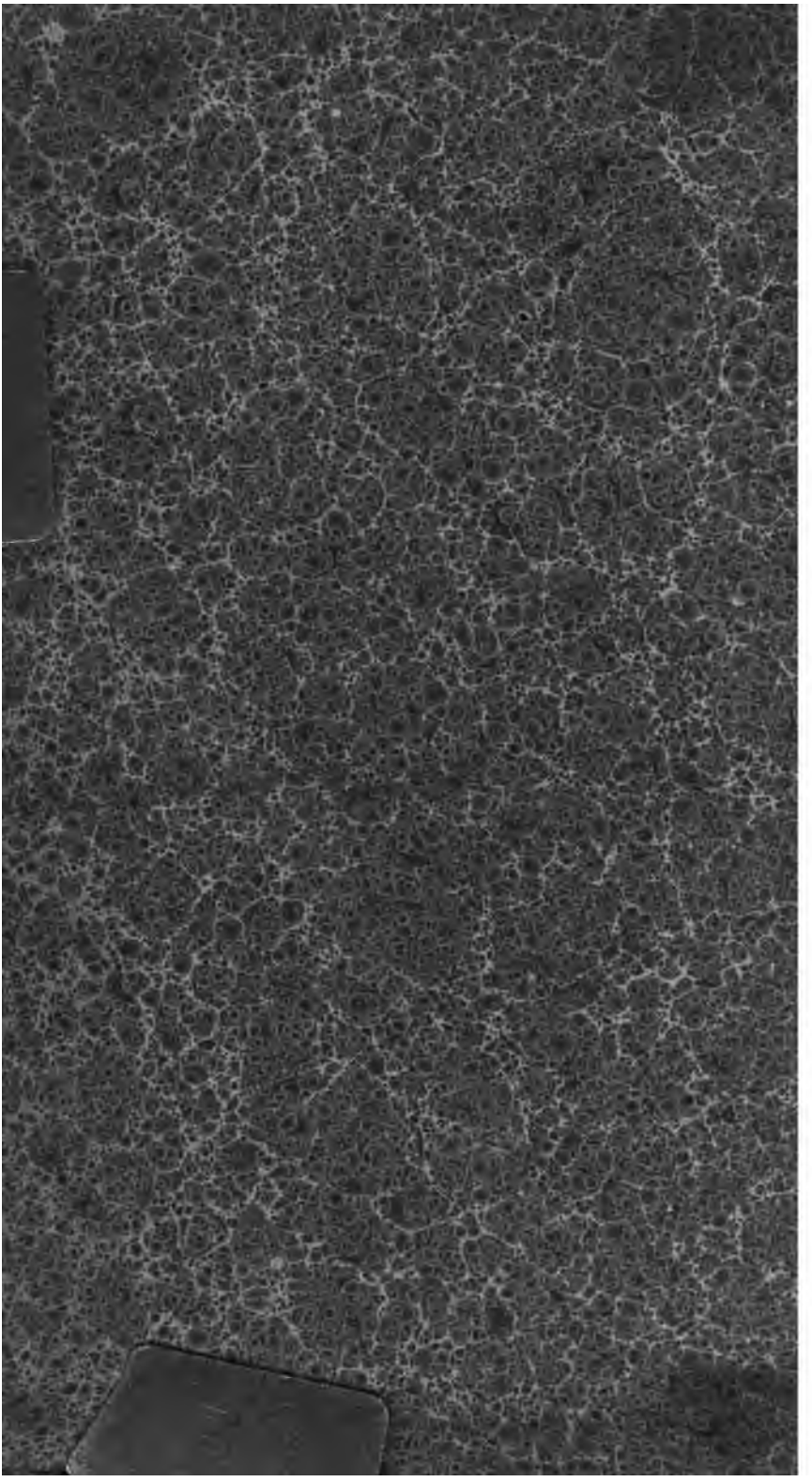
+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

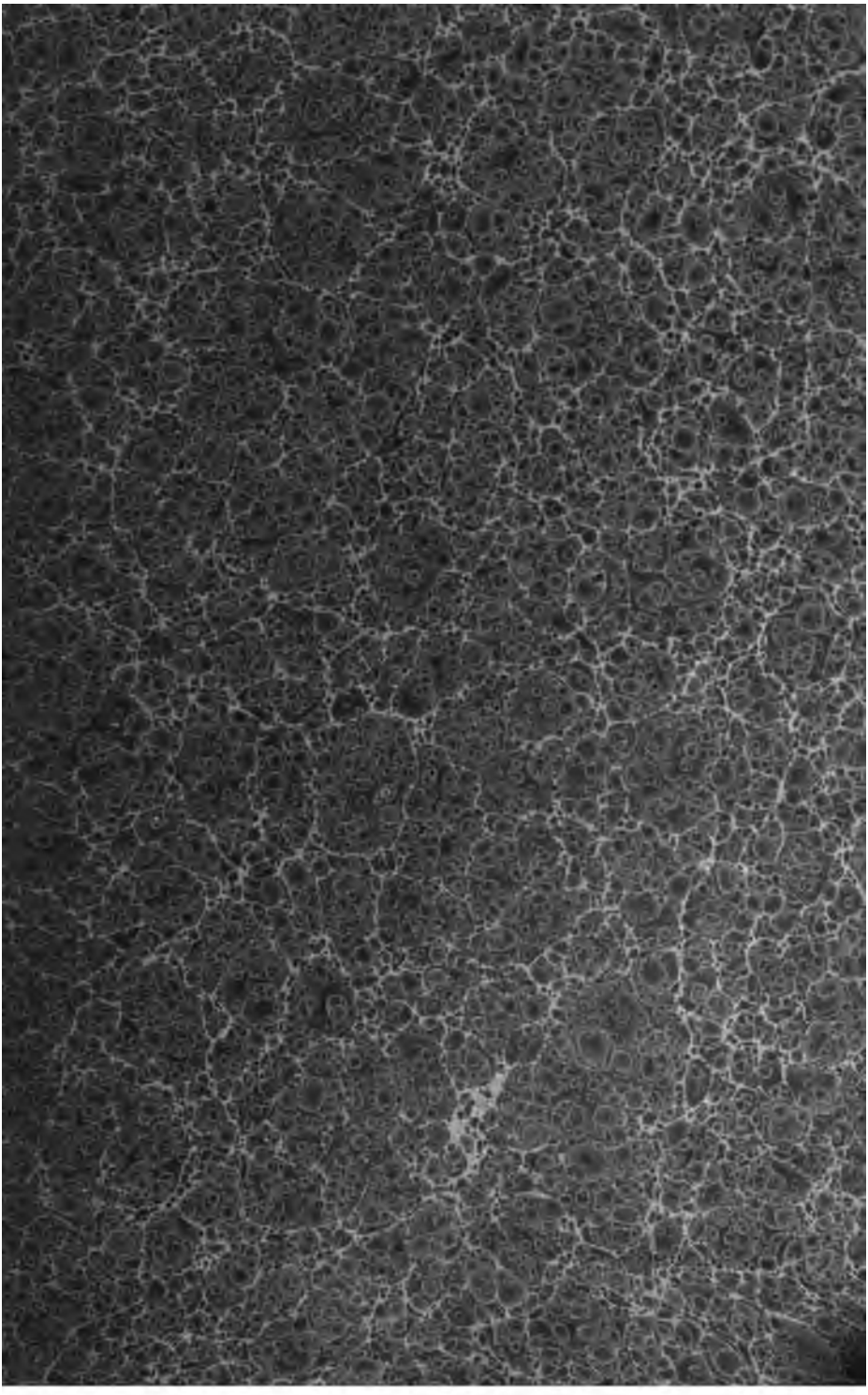
À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Stanford University Libraries
3 6105 003 356 370







BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

PARIS. — IMPRIMERIE PILLET FILS AINÉ
5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS

BULLETIN
MENSUEL
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

COMPRENANT

LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ

ET

L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

CH. BARRESWIL, J. BOUIS, PH. DE CLERMONT, P. P. DEHÉRAIN,
CH. FRIEDEL, AIMÉ GIRARD, HENNINGER,
FÉLIX LE BLANC, A. RICHE, G. SALET, P. SCHÜTZENBERGER,
G. VOGT, E. WILLM & AD. WURTZ

ANNÉE 1870

1er SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XIII

LIBRAIRIE HACHETTE ET Cie
à Paris, 79, boulevard Saint-Germain
LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND
LEIPZIG, 3, KÖNIGS-STRASSE

1870
DOUZIÈME ANNÉE

LIBRARY OF THE
LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY.
a.38990
MAR 5 1900

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 2 DÉCEMBRE 1869.

Présidence de M. Friedel.

M. Henrivaux est nommé membre non résidant.

Correspondance imprimée :

Giornale veneto di scienze mediche.

Tome V (fin) des *Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux,* et les extraits des procès-verbaux de cette Société.

Nos 47 et 48 du *Journal d'agriculture pratique* de M. Lecouteux.

M. Grimaux entretient la Société de l'action du sodium sur un mélange de bromophénate d'éthyle et d'iodure d'éthyle.

M. Gautier communique quelques expériences préliminaires d'un travail destiné à répondre aux questions suivantes : La température de combinaison de deux gaz est-elle invariable ? Quelle est l'influence des produits de leur réaction mutuelle ? Quelle est l'influence des impuretés ajoutées ?

Il a chauffé un mélange de 2 vol. d'hydrogène et de 1 vol. d'oxygène. A la température du rouge naissant, ces corps se combinent lentement, sans explosion. A la température de la flamme d'un bec

Bunsen, ils s'unissent instantanément; à une température intermédiaire, ils s'unissent rapidement, toutefois sans explosion.

L'oxyde de carbone s'unit à l'oxygène déjà au-dessous du rouge sombre.

Le chlore et l'hydrogène, placés dans des tubes scellés absolument opaques, commencent déjà à donner de l'acide chlorhydrique à 190°; à 200° leur union se fait assez rapidement.

M. Friedel annonce qu'il a obtenu de l'oxyde d'amyle en chauffant vers 200° de l'alcool amylique avec $^1/_{10}$ de son poids d'iodure d'amyle; le produit de la réaction fournit à la distillation de l'eau, de l'amylène, de l'alcool amylique mélangé d'iodure d'amyle, et de l'oxyde d'amyle (environ $^1/_3$ de l'alcool employé).

M. Thiercelin, après avoir fait un exposé des différentes méthodes de conservation des viandes, dit que ce genre de recherches devient à peu près superflu, attendu qu'on transporte actuellement des bœufs vivants en grande quantité d'Amérique en Europe.

M. Willm, à l'occasion d'un travail de M. Kerner sur l'oxydation de la quinine par le permanganate de potasse, rappelle que M. Caventou et lui ont pris date depuis longtemps pour cette question, et qu'ils ont déjà fait connaître une partie du résultat de leurs recherches.

SÉANCE DU 16 DÉCEMBRE 1869.

Présidence de M. Friedel.

Sont nommés membres résidants : MM. Jannettaz, aide-naturaliste au Muséum; Alexandre Noaillon, préparateur au Muséum; Henninger, au laboratoire de l'Ecole de médecine; A. Lebel, préparateur à l'Ecole de médecine; Pisani et Félix de Lalande.

M. Wallach envoie des observations relatives à un travail de M. Rosenstiehl sur la pseudotoluidine.

M. Jannettaz expose des recherches sur l'influence des milieux sur la cristallisation de l'alun.

M. Dehérain présente à la Société les résultats d'un travail sur la migration des principes immédiats dans les plantes et leur accumulation dans les graines. Le glucose précède dans les végétaux le sucre de canne, et ce dernier précède l'amidon. L'évaporation de l'eau par les feuilles, qui est la cause première de la migration des principes immédiats, a lieu tout autrement que par une surface humide : elle se continue même dans une atmosphère saturée d'humidité; la lumière

du soleil active beaucoup cette évaporation qui est nulle dans l'obscurité; dans ce cas ce n'est pas l'influence de la chaleur qui est en jeu, car on peut absorber les rayons calorifiques sans diminuer l'influence accélératrice. L'évaporation est la plus active avec la lumière jaune; avec la lumière violette, elle est nulle.

M. Prinvault, en faisant agir le brome sur le protochlorure de phosphore, a obtenu une huile brune, bouillant à 75°, non miscible au brome et renfermant $PCl^3Br^8 = PBr^5 + 3ClBr$, et des cristaux prismatiques droits, à base rectangle $PCl^2Br^7 = PBr^5 + 2ClBr$. Enfin, en versant le protochlorure de phosphore sur du brome, il a obtenu des prismes doublement obliques, fusibles à 45° et renfermant PCl^3Br^4. La chaleur les décompose en produisant du protochlorure de phosphore et le composé PCl^3Br^8.

M. Friedel entretient la Société de la préparation et des propriétés de l'hexabromure de silicium.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Note sur les rapports de la variation des formes dans les aluns et des milieux où ils cristallisent,

par M. Édouard JANNETTAZ.

Dès l'année 1830, au chapitre IV du tome Ier de son *Traité élémentaire de minéralogie*, 2e édition, Beudant s'est occupé des variations des formes et des structures dans la même substance. Au n° 129, page 190, il traite plus particulièrement de l'action exercée par la nature du liquide où se fait la cristallisation. Parmi les exemples qu'il en donne, l'un des plus frappants sans aucun doute est celui de l'acide chlorhydrique, dont l'effet remarquable est de faire apparaître sur les cristaux d'alun qui s'y déposent après y avoir été dissous, des facettes hémiédriques, du genre de celles qui caractérisent un grand nombre de bisulfures métalliques naturels, pyrite ordinaire, cobaltine, Hauérite, etc.

Ne connaissant pas probablement ce travail, Weber a reproduit dans les *Annales de Poggendorff*, année 1861, page 379, des observations à peu près identiques, et s'en est tenu aussi à la simple constatation du fait. Il a vu que les facettes hémiédriques étaient

celles du dodécaèdre pentagonal le plus simple, qui a pour signe :

$\frac{1}{2}(a : 2a : \infty a)$ dans la notation allemande, ou $\frac{1}{2}b^2$ dans celle de Lévy.

M. Delafosse m'invita, il y a quelque temps, à répéter ces jolies observations de Beudant ; je fus assez heureux pour le faire dans le laboratoire des recherches du Muséum d'histoire naturelle, où M. Fremy et M. Terreil ont bien voulu m'aider de leurs conseils savants et éclairés.

Je me suis posé les questions suivantes :

1° La composition des cristaux est-elle restée la même ?

2° Les différents aluns, tous isomorphes, subissent-ils les mêmes influences dans les mêmes conditions ?

3° Les acides isomorphes de l'acide chlorhydrique auront-ils le même pouvoir modificateur ?

4° Modifié par cet acide, puis redissous dans l'eau, l'alun se montrera-t-il encore hémiédrique ?

5° Leur forme complexe est-elle une résultante à laquelle concourent toutes les matières contenues avec eux dans la dissolution, à la suite de la décomposition partielle qu'y a produite évidemment l'acide chlorhydrique concentré ?

6° A-t-il besoin d'être dissous dans l'acide, ou simplement d'être mis en contact avec lui pour acquérir cette physionomie spéciale ?

Voici les réponses que m'a données l'expérience pour toutes ces questions qu'il était, je crois, utile de distinguer les unes des autres.

1° J'ai soumis à une évaporation prolongée, soit à l'air libre, soit sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique concentré, des cristaux d'alun de potasse, déposés par de l'acide chlorhydrique concentré, où ils avaient été dissous. Cette évaporation avait pour but de les débarrasser d'un excès d'acide ou d'eau. J'ai même fait dessécher dans les mêmes circonstances un peu de poussière de ces cristaux. Ils contenaient en moyenne 44,9 p. °/₀ d'eau. J'ai dosé l'eau, en chauffant l'alun mis en poudre et mélangé intimement avec de la litharge pulvérulente, qui avait été soumise préalablement pendant plus d'une heure à une température de plus de 120°. La litharge retenait tous les éléments de l'alun, excepté l'eau, dont la perte de poids subie par le mélange faisait connaître la proportion.

L'acide sulfurique a été ensuite précipité par l'azotate de baryte ; l'alumine, tantôt par le carbonate de soude, tantôt par celui d'ammoniaque ; un calcul simple permettait de trouver la quantité d'acide

sulfurique correspondant à celle du sulfate de baryte. En calcinant une quantité d'alun débarrassée de l'alumine par le carbonate d'ammoniaque, et pesée ensuite, j'ai obtenu le sulfate de potasse.

J'ai trouvé la composition suivante, comme moyenne de quatre analyses, très-concordantes :

Eau	44,9
Alumine	10,53
Potasse	9,67
Acide sulfurique	33,70
	98,80

Au moyen de l'azotate d'argent, j'ai constaté une proportion de chlore, qui variait de 0,7 à 1 p. °/₀.

Or, pour 44,9 d'eau, l'on aurait dû obtenir

Alumine	10,52
Potasse	9,69
Acide sulfurique	32,80

ce qui, ajouté à 44,9 d'eau, donne pour total 97,91.

Comme on le voit, l'eau et les bases conservent les mêmes proportions; il y a un excès d'acide; mais l'acide chlorhydrique a mis de l'acide sulfurique en liberté : or, 0,8 d'acide chlorhydrique équivalent à environ 0,9 d'acide sulfurique, ce qui est l'excès observé; cette quantité 0,8 d'acide chlorhydrique est bien celle que j'ai obtenue comme moyenne dans trois analyses différentes.

L'on voit que les cristaux ne contiennent pas de chlorures. Une fois, il est vrai, mais ce fut la seule, en les faisant bouillir dans une petite quantité d'eau, j'ai observé un léger nuage, qui m'a paru composé d'alumine.

J'ai analysé aussi l'alun d'ammoniaque, également déposé par une dissolution d'acide chlorhydrique concentré, bouillant, que j'avais laissée refroidir. Les cristaux contenaient de 3 à 4 p. °/₀ de chlore. J'en mis de côté un certain nombre, et je les exposai quinze jours à un air sec; quelques-uns me donnèrent encore 3,68 de chlore, d'autres 48,18 d'eau; les autres contenaient 34,5 d'acide sulfurique, 12 d'alumine et 3,50 d'ammoniaque. L'ammoniaque avait été déplacée par ébullition avec la potasse, puis recueillie dans une dissolution titrée d'acide sulfurique. Si de 100 l'on retranche les 3,68 de chlore, il reste 96,32 d'alun. A cette dernière quantité du sel correspondent 3,59 d'ammoniaque, 11,1 d'alumine, 34,20 d'acide sulfurique et 47,78 d'eau. J'ai trouvé environ 9 dix-millièmes d'ammoniac en moins, et par excès 3 millièmes d'acide, 9 d'alumine et 4 d'eau.

Je ne sais s'il serait facile d'obtenir plus d'exactitude dans les millièmes; mais je crois que ces données suffisent pour admettre l'identité de composition des cristaux d'alun ordinaires et de ceux que l'on fait cristalliser dans l'acide chlorhydrique. L'excès d'alumine s'explique, il me semble, par la teneur assez forte en chlore des cristaux, qui doivent renfermer du chlorure d'aluminium à l'état de mélange, et peut-être aussi un peu de sulfate d'alumine.

2° J'ai mêlé à de l'alun dissous dans l'eau, des chlorures, ou je l'ai dissous dans des acides.

Voici le détail des expériences :

1° Alun de potasse dissous dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant. Après le refroidissement, il se déposa une poussière cristalline, laquelle, examinée à l'aide d'un fort grossissement, montrait des facettes octaédriques dominantes, et des indices de celles du dodécaèdre pentagonal $\frac{1}{2}b^2$. Octaédriques lorsqu'on les regardait à cet état que l'on peut appeler l'état cristallin naissant, ces petits cristaux s'agrégèrent le lendemain en petites masses où dominaient les faces du cube, et qui offraient en outre celles du dodécaèdre rhomboïdal, celles de l'octaèdre régulier, celles enfin du dodécaèdre pentagonal. Ces dernières étaient bien au nombre de douze, placées sur les angles solides des facettes octaédriques, dans la position alternante qui caractérise la symétrie du système hexadiédrique de M. Delafosse. La liqueur séparée la veille par décantation de la masse pulvérulente déjà déposée, puis abandonnée à une évaporation lente, m'a donné des cristaux qui ont acquis peu à peu un assez grand volume; là dominaient les faces de l'octaèdre, et apparaissaient nettement, quoique peu étendues, les facettes du dodécaèdre pentagonal.

Dans les mêmes circonstances, l'alun ammoniacal revêt une forme identique.

Il n'est pas nécessaire d'employer l'acide chlorhydrique concentré; le même acide, étendu d'un poids d'eau égal au sien, exerce la même influence; il est même d'un emploi plus avantageux, en ce sens que les cristaux qu'on en retire sont plus faciles à conserver.

Plaçons maintenant de l'alun de chrome dans le même acide, il y a décomposition; il se dépose du sulfate de potasse, et la liqueur un peu sirupeuse contient du sesquichlorure de chrome et du sulfate de potasse. Il se dépose quelquefois de l'alun de chrome en petits octaèdres violets, transparents; mais alors tout l'acide chlorhydrique a servi à la décomposition, et la dissolution n'en renferme plus. L'alun

fer éprouve aussi sous l'influence de cet acide une décomposition semblable.

L'acide iodhydrique se comporte comme l'acide chlorhydrique; mais les cristaux ne portent que les facettes de l'octaèdre et du dodécaèdre pentagonal.

Ainsi, toutes les fois que les actions chimiques proprement dites ne s'opposent pas à l'existence d'un alun dans un des acides isomorphes chlorhydrique ou iodhydrique, les cristaux de cet alun se chargent des facettes du dodécaèdre pentagonal $\left(\frac{1}{2} b^2\right)$.

3° L'érosion produit les mêmes résultats. Introduit au sein d'une dissolution d'alun dans l'acide chlorhydrique, un cristal cubique du même alun est rongé peu à peu; il se dessine sur ses faces des sillons, qui se creusent de plus en plus, avec une largeur inégale, suivant deux directions rectangulaires entre elles, parallèles aux arêtes, et le cristal primitif semble se décomposer en cristaux plus petits, dont les facettes servent de parois aux cavités. Ce sont précisément les facettes qui accidentent la forme des cristaux déposés par la dissolution dans l'acide chlorhydrique. Cet acide est donc l'agent qui révèle en quelque sorte l'hémiédrie de l'alun.

4° J'ai tenu pourtant à voir si les chlorures de potassium et d'aluminium pouvaient être considérés comme participant à cette action. La réponse est négative; ils influent seulement sur la production du dodécaèdre rhomboïdal. 90 parties d'alun dissoutes dans de l'eau distillée qui renferme 10 parties de chlorure de potassium donnent lieu à la formation de cubo-octaèdres, qui se groupent souvent en masses cuboïdes à faces creuses.

Une proportion double de chlorure de potassium m'a fourni des cristaux de la variété triforme (p, a^1, b^1), sur plusieurs desquels j'ai observé des facettes de l'octotrièdre $a^{1/2}$.

Une proportion beaucoup plus grande du même chlorure, celle de 50 p. °/₀, n'a rien produit de particulier.

Le chlorhydrate d'ammoniaque a eu aussi pour effet de donner aux cristaux de l'alun de cette base les facettes de la variété triforme.

Dans une dissolution qui contenait 10 p. °/₀ de chlorure d'aluminium, j'ai obtenu des cristaux de même forme, dans lesquels dominait de beaucoup l'octaèdre régulier. Enfin, la dissolution dans l'acide sulfurique concentré, bouillant, laisse déposer des cubo-octaèdres; et ceux-ci sont chargés quelquefois, mais rarement, de deux ou trois facettes

du dodécaèdre rhomboïdal; souvent ils se combinent aux facettes du cube pyramidé complet.

Quant à l'acide sulfurique étendu d'un poids d'eau égal ou supérieur au sien, il ne donne naissance qu'à des cubo-octaèdres à une basse température.

5° Dissous dans l'eau distillée, que l'on abandonne à l'évaporation, l'alun à facettes hémiédriques se dépose en cubo-octaèdres à faces cubiques peu développées, mais l'eau est encore acide; dissous une seconde fois dans l'eau distillée, ils conservent encore de petites facettes cubiques.

Pour nous rendre mieux compte de la part que les différents milieux peuvent avoir dans la production des facettes qui donnent aux cristaux d'alun une physionomie assez changeante, nous n'avons qu'à embrasser d'un coup d'œil le petit tableau suivant :

Milieu où se forment les cristaux.	Signes des cristaux.
Eau distillée	(a^1)
Eau avec excès d'alumine	(p) — (p,a^1)
10 °/₀ Al^2Cl^3 et 90 eau	(p,b^2,a^1)
10 °/₀ KCl et 90 eau	(p,a^1) — parfois $(p,a^1,a^1/_2)$
20 °/₀ KCl et 80 eau	(p,b^2,a^1)
20 °/₀ AzH^4Cl et 80 eau	(p,b^1,a^1)
HCl concentré; HCl et eau	$(p,b^1,a^1,\frac{1}{2}b^2)$
HI	$(a^1,\frac{1}{2}b^2)$
SO^3 concentré	(p,a^1,b^1) — quelquefois (p,a^1,b^2)
SO^3 et poids égal d'eau	(p,a^1)

En résumé, l'alumine libre donne lieu aux facettes cubiques. Les chlorures semblent la cause des facettes qui modifient les arêtes. — L'acide chlorhydrique et l'acide iodhydrique ne laissent subsister que la moitié des facettes d'une forme, que l'acide sulfurique concentré permet d'apercevoir quelquefois toutes ensemble.

Considérations théoriques. L'on sait que les molécules d'un corps, au moment où elles se séparent d'une dissolution pour former des masses solides, sont soumises : 1° à une attraction mutuelle, celle de soi pour soi; 2° à une action exercée sur elles par le milieu qui les contenait dissoutes. Puisque l'érosion dans l'acide chlorhydrique a pour effet de donner à l'alun précisément la forme qu'il aurait immédiatement montrée s'il avait été abandonné par cet acide, il me paraît logique d'admettre que les plus petites particules cristallines ont la forme $(p,a^1,b^1,\frac{1}{2}b^2)$. Il me paraît nécessaire de regarder ces cristaux d'alun

comme composés d'individus élémentaires semblables à eux. Et, puisque les différents milieux donnent naissance à des formes variées; puisque, en général, comme je l'ai vérifié pour plusieurs d'entre eux, ils forcent à revenir à la forme qui leur convient, ceux qui en auraient une différente, il me paraît difficile de croire qu'un individu élémentaire puisse prendre une autre forme que celle qui est imposée par le milieu au cristal tout entier. Donc, en regardant, avec mon savant maître (1), un cristal comme formé de molécules physiques qui le sont elles-mêmes de molécules chimiques, je pense que dans les cas dont je viens de m'occuper, les molécules chimiques ont, sinon une forme polyédrique, au moins des propriétés attractives, en rapport avec la symétrie des formes à 3 axes rectangulaires et égaux; ces premières molécules s'assemblent en polyèdres, ou molécules physiques, dont la forme varie avec l'action du milieu. L'acide chlorhydrique, par exemple, n'agirait pas de la même façon sur les deux côtés d'une même arête cubique, ou sur les deux arêtes voisines d'un même pointement d'octaèdre.

Quelle que soit la durée de la cristallisation, ou la température du milieu, l'action de ce milieu a, comme on le voit, une large part dans la configuration des formes secondaires. Elle concourt donc, avec l'attraction mutuelle des molécules chimiques d'alun, à leur arrangement dans la molécule physique, à cet arrangement sur lequel M. Chevreul a tant insisté avec raison, dans son excellente définition de l'espèce, pour l'ensemble des êtres inanimés.

La seule question qui me paraît encore indécise, mais que j'espère résoudre prochainement, est donc celle-ci :

L'alun est-il toujours hémiédrique, malgré son air d'holoédrie, et l'acide chlorhydrique ne fait-il que démasquer cette hémiédrie, ou bien l'alun devient-il hémiédrique dans l'acide, sans l'être quand il cristallise dans un autre milieu ?

Sur les réactions entre l'oxychlorure de carbone et les carbures d'hydrogène, par M. BERTHELOT.

Dans le cours de certains essais, qu'il est inutile de rapporter ici, je reconnus avec surprise que l'oxychlorure de carbone ne possède point l'activité chimique attribuée à ce gaz depuis les dernières années. J'ai été ainsi conduit à répéter les expériences de M. Harnitz-

(1) Voir *Recherches sur la cristallisation considérée sous les rapports physiques et mathématiques*, par M. G. Delafosse (*Savants étrangers*, t. VIII).

Harnitzky sur la synthèse des acides organiques, au moyen des bures d'hydrogène et de l'oxychlorure de carbone; mais, quels qu'aien été mes efforts pour les reproduire, je n'ai pu réussir à obtenir absolument aucun résultat positif.

Comme il s'agit d'une réaction fort importante, je crois devoir donner quelques détails.

I. *Oxychlorure de carbone pur.*

J'ai d'abord opéré avec l'oxychlorure de carbone purifié. A cet effet, j'ai préparé ce composé par la méthode connue, c'est-à-dire en faisant passer lentement un mélange de chlore et d'oxyde de carbone secs à travers une série de vases exposés au soleil, puis à travers des flacons secs, dont l'air était ainsi déplacé par les gaz de l'expérience. Lesdits gaz ne sont jamais de l'oxychlorure pur; mais ils renferment, en outre, du chlore et de l'oxyde de carbone non combinés, ainsi qu'une petite proportion d'air. On les débarrasse aisément de l'excès de chlore, en agitant le mélange gazeux avec du mercure; mais on ne peut en séparer ni l'air ni l'oxyde de carbone.

Les gaz employés dans mes expériences contenaient de 80 à 90 centièmes d'oxychlorure pur : la composition en a d'ailleurs été vérifiée sur chaque échantillon. Ce sont ces gaz, privés de chlore, que j'ai fait réagir sur les divers carbures d'hydrogène.

1° *Gaz des marais*, C^2H^4. — J'ai mélangé l'oxychlorure purifié avec son volume de gaz des marais sec et pur, dans une éprouvette. J'ai abandonné le mélange à froid et à la lumière diffuse, pendant plusieurs jours. J'ai aussi exposé un autre mélange pareil à la lumière solaire pendant plusieurs heures. Mais il ne s'est développé aucune réaction, comme l'ont montré le volume invariable du mélange et son analyse ultérieure.

J'ai répété l'expérience en renfermant le même mélange dans des tubes scellés à la lampe et que j'ai chauffés à 100°. J'ai fait le même essai à 200°, pendant 20 heures. Mais, dans un cas comme dans l'autre, les deux gaz sont demeurés intacts, sans avoir exercé la moindre action réciproque : ce que démontre l'analyse quantitative du mélange.

Enfin, j'ai chauffé le même mélange au rouge sombre dans une cloche courbe, pendant quelques minutes. Il n'y a eu aucune réaction, et j'ai retrouvé exactement le volume de chacun des deux gaz employés.

Ainsi le gaz des marais et l'oxychlorure de carbone purs n'exercent point d'action réciproque.

2° *Éthylène*, C^4H^4. — J'ai obtenu exactement les mêmes résultats avec l'éthylène pur et l'oxychlorure de carbone. Les deux gaz mélangés, soit à froid et à la lumière diffuse, soit à la lumière solaire, soit à 100°, soit à 200°, et pendant plusieurs heures; soit au rouge sombre, pendant quelques minutes, n'ont exercé absolument aucune action réciproque.

La présence de la mousse de platine, soit à froid, soit au rouge sombre, n'a pas davantage déterminé la combinaison.

3° *Acétylène*, C^4H^2. — J'espérais davantage de l'acétylène, en raison de la grande activité chimique de ce carbure. J'ai opéré, d'une part, avec un mélange de 1 volume d'acétylène et de 3 volumes d'oxychlorure de carbone, et d'autre part, avec un mélange de 1 volume d'oxychlorure et de 3 volumes d'acétylène. Soit à froid et à la lumière diffuse, soit à la lumière solaire, soit en présence de la mousse de platine, soit à 100°, soit à 200° (20 heures), il ne s'est développé aucune réaction, comme l'a prouvé l'analyse quantitative des mélanges gazeux.

Au rouge sombre, la métamorphose de l'acétylène en benzine et autres polymères s'est trouvée extrêmement ralentie par la présence de l'oxychlorure de carbone. En effet, le mélange, le plus riche en acétylène, ayant été chauffé au rouge sombre pendant une heure, on a retrouvé ensuite la totalité de l'oxychlorure et les six septièmes de l'acétylène.

Le septième manquant s'était d'ailleurs transformé, comme à l'ordinaire, en polymères et surtout en benzine, dont la présence a été vérifiée; mais il ne s'était pas produit de chlorure benzoïque, malgré cette condition favorable de l'état naissant de la benzine.

4° *Benzine*, $C^{12}H^6$. — La benzine dissout une grande quantité d'oxychlorure de carbone. J'ai placé cette dissolution saturée en présence d'un excès du gaz et j'ai opéré à froid et à la lumière diffuse, au soleil, enfin à 100°. Je n'ai constaté ni la diminution du volume du gaz non dissous, ni la formation du chlorure benzoïque.

La présence de ce chlorure, ajouté après coup dans la benzine, peut cependant être vérifiée très-aisément en traitant le liquide hydrocarboné par la potasse aqueuse et bouillante, puis la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique; l'acide benzoïque se sépare en cristaux, qu'il ne faut pas confondre avec le chlorure de potassium précipité souvent dans ces circonstances : mais ce sel est soluble dans un excès d'eau et insoluble dans l'éther. Les dernières traces d'acide benzoïque peuvent être extraites d'une telle liqueur, en l'agitant avec

de l'éther, que l'on évapore ensuite. J'ai vérifié qu'il suffit d'opérer sur 2 ou 3 milligrammes de chlorure benzoïque, pour obtenir aisément de l'acide benzoïque cristallisé. Or, la benzine et l'oxychlorure de carbone n'en ont fourni aucune trace.

Ainsi, l'oxychlorure de carbone pur n'exerce aucune action sur les carbures d'hydrogène.

Mais les conditions de l'expérience de M. Harnitz sont plus compliquées que les précédentes (1). En effet, ce chimiste déclare avoir fait réagir au soleil le chlore et l'oxyde de carbone dans une suite de récipients de verre, et avoir dirigé ensuite le mélange gazeux (qu'il regarde à tort comme de l'oxychlorure de carbone pur) à travers la vapeur de la benzine bouillante et exposée au soleil.

Or, dans ces circonstances, le gaz brut renferme, en même temps que l'oxychlorure de carbone, un excès de chlore et d'oxyde de carbone non combinés et dont la combinaison se poursuit en présence de la vapeur de benzine. J'ai dû étudier l'influence de ces diverses conditions, soit en elles-mêmes, soit en exagérant à dessein l'influence de chacune d'elles.

II. *Oxychlorure de carbone en présence d'un excès de chlore.*

Le chlore libre a-t-il la propriété de déterminer la combinaison de l'oxychlorure de carbone avec les carbures d'hydrogène?

Pour résoudre cette question, j'ai mêlé l'oxychlorure purifié avec un peu de chlore libre, et j'ai fait agir le tout sur la benzine, à froid. Il ne s'est produit aucune trace de chlorure benzoïque.

L'oxychlorure, mêlé avec une petite quantité de chlore, puis avec l'éthylène d'une part, avec le gaz des marais d'autre part, n'a donné lieu à la formation d'aucun corps spécial, liquide ou solide.

III. *Oxyde de carbone et chlore, c'est-à-dire oxychlorure naissant.*

J'ai mélangé le chlore et l'oxyde de carbone secs, à volumes gazeux égaux, ce qu'il est facile de réaliser en plaçant un flacon plein de chlore et renversé sur l'orifice d'un flacon de même capacité rempli d'oxyde de carbone, puis en laissant les deux gaz se mélanger jusqu'à ce que les deux flacons offrent une coloration de même intensité. J'ai alors versé dans chacun d'eux de la benzine. J'ai exposé ces flacons d'une part à la lumière diffuse, d'autre part au soleil. Dans un cas comme dans l'autre, la réaction du chlore sur les deux corps mis en présence,

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 2e sér., t. I, p. 323 (1864).

benzine et oxyde de carbone, s'est développée: presque aussitôt au soleil, plus lentement à la lumière diffuse.

Dans les deux cas, il s'est produit à la fois du chlorure de benzine cristallisé, $C^{12}H^6Cl^6$, et de l'oxychlorure de carbone, $C^2O^2Cl^2$. L'analyse ultérieure des gaz a même indiqué que le chlore s'était partagé à peu près également entre la benzine et l'oxyde de carbone. Mais il ne s'est formé dans aucun cas la moindre trace de chlorure benzoïque, transformable ensuite en acide benzoïque.

J'ai encore fait agir le chlore sur un mélange à volumes égaux de gaz des marais et d'oxyde de carbone, soit à la lumière diffuse, soit au soleil, mais sans jamais obtenir de chlorure acétique. A la lumière diffuse, l'action du chlore se porte principalement sur l'oxyde de carbone, bien qu'il se forme aussi un peu d'éther méthylchlorhydrique.

J'ai aussi fait arriver des courants lents de chlore et d'oxyde de carbone secs dans un flacon enveloppé de papier, afin de mêler les gaz sans les combiner; puis j'ai dirigé ce mélange dans une vaste cornue renfermant une vingtaine de grammes de benzine bouillante et exposée au soleil.

Les gaz arrivaient directement dans la vapeur hydrocarbonée et s'y décoloraient aussitôt. Il s'est formé à la fois de l'oxychlorure de carbone et divers dérivés chlorés de la benzine. Mais ces produits, traités par la potasse bouillante, etc., n'ont pas fourni la moindre trace d'acide benzoïque.

IV. *Oxychlorure de carbone brut, mêlé de chlore et d'oxyde de carbone, avec le concours de la chaleur et de la lumière.*

Ce sont les conditions complexes de l'expérience décrite par M. Ilamitz. Je l'ai reproduite, en me conformant avec le plus grand soin aux prescriptions de l'auteur. L'oxyde de carbone et le chlore secs étaient mélangés bulle à bulle et dirigés lentement à travers une suite de récipients de verre, dans lesquels s'effectuait la combinaison. Toutefois, celle-ci n'est jamais complète dans ces conditions, comme je m'en suis assuré en analysant plusieurs échantillons des gaz, prélevés pendant la durée de l'expérience sur le trajet du courant, à l'entrée même de la cornue qui contient la benzine. Voici la composition de l'un de ces échantillons :

Chlore libre.....	10
Oxychlorure.....	37
Oxyde de carbone.....	11
Air.....	42
	100

Ce mélange gazeux était dirigé dans une vaste cornue, contenant une trentaine de grammes de benzine en vive ébullition, exposée au soleil. Les gaz arrivaient seulement dans la vapeur, comme l'auteur le demande (page 323).

Il y a eu formation abondante de chlorure de benzine, $C^{12}H^6Cl^6$, et de benzines chlorées. Le produit brut, soumis à la distillation, n'a fourni que quelques gouttes de liquide au voisinage du point d'ébullition du chlorure benzoïque. Ce liquide a été traité séparément par la potasse, ainsi que les produits plus volatils et le résidu de la cornue, mais sans aucun résultat : je n'ai pas obtenu trace de chlorure benzoïque, ni consécutivement d'acide benzoïque.

Comme il s'était formé du chlorure de benzine, c'est-à-dire un produit d'addition, dans cette expérience, j'ai pensé qu'il pouvait être nécessaire d'opérer dans les conditions qui sont réputées les plus favorables à la simple substitution du chlore à l'hydrogène dans la benzine; j'ai donc répété l'expérience en ajoutant quelques centièmes d'iode à la benzine, toutes les autres conditions étant d'ailleurs les mêmes. En ce qui touche la formation du chlorure benzoïque, cette expérience, comme toutes les autres, a fourni un résultat absolument négatif.

Faits pour servir à l'histoire de l'oxychlorure de carbone, par M. BERTHELOT.

1. Voici un procédé par lequel il est facile de préparer un petit volume de ce gaz. Il suffit de remplir, par déplacement, une série de flacons d'égale capacité, les uns avec du chlore sec, les autres avec de l'oxyde de carbone sec. Cela fait, on superpose ces flacons deux à deux en abouchant les orifices et en plaçant le flacon de chlore renversé sur le flacon droit d'oxyde de carbone. On entoure aussitôt de suif la surface de séparation des orifices, afin d'empêcher la pénétration de l'air. Au bout de quelques instants, les deux gaz sont mélangés et la coloration pareille dans les deux flacons. On sépare ceux-ci et on les ferme aussitôt soigneusement avec des bouchons à l'émeri, enduits de suif sur leur face verticale. On les abandonne à eux-mêmes pendant quelques jours, jusqu'à ce que la décoloration soit à peu près complète. On ouvre alors les flacons sur le mercure, qui enlève l'excès de chlore et remplit environ la moitié de chacun des flacons, suivant les rapports de volumes connus :

$$C^2O^2 + Cl^2 = C^2O^2Cl^2.$$

2. L'oxychlorure de carbone est fort soluble dans la benzine, l'acide acétique cristallisable, et la plupart des liquides hydrocarbonés. On peut le dégager de ces liquides par l'ébullition; toutefois, le gaz ainsi obtenu n'est pas pur. Non-seulement la moindre trace d'eau libre contenue dans les dissolvants décompose à l'ébullition une quantité équivalente d'oxychlorure, avec formation d'acides chlorhydrique et carbonique, mais, en outre, le gaz recueilli est souillé par les vapeurs organiques, dont la présence constitue une impureté plus redoutable que celle d'un peu d'air ou d'oxyde de carbone.

3. L'eau froide, au contraire, dissout fort peu d'oxychlorure de carbone, un ou deux volumes tout au plus, et elle ne le décompose qu'avec une grande lenteur. Ces propriétés peuvent être utilisées dans l'analyse, comme il sera dit tout à l'heure.

L'alcool absolu le change immédiatement en un composé éthéré bien connu. La potasse et l'ammoniaque aqueuses l'absorbent aussitôt.

4. J'indiquerai encore la réaction suivante, comme caractéristique de l'oxychlorure de carbone. Ce gaz, mis en présence du bicarbonate de potasse légèrement humecté, triple de volume, tout en demeurant complétement absorbable par la potasse :

$$C^2O^2Cl^2 + 2(C^2O^4.KO.HO) = 3C^2O^4 + 2KCl + H^2O^2.$$

Aucun autre gaz ne se comporte de la même manière.

Sur l'analyse des mélanges gazeux qui renferment de l'oxychlorure de carbone, par M. BERTHELOT.

Dans les essais qui précèdent, j'ai eu occasion d'analyser des mélanges gazeux fort divers qui contenaient de l'oxychlorure de carbone. Les personnes qui peuvent se trouver aux prises avec des difficultés analogues me sauront sans doute gré de donner quelques indications sur ces analyses, bien qu'approximatives :

I. Soit un mélange renfermant du chlore, de l'oxychlorure de carbone, de l'oxyde de carbone, de l'oxygène et de l'azote.

1° On agite le gaz avec du mercure, pour enlever le *chlore*;

2° On le traite ensuite par la potasse, pour enlever *l'oxychlorure*;

3° On élimine *l'oxygène* par le pyrogallate de potasse;

4° On dose *l'oxyde de carbone* avec le chlorure cuivreux.

Tel est le cas le plus simple; venons de suite au plus compliqué.

II. Soit un mélange renfermant de l'oxychlorure de carbone, de chlore, de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone ou des carbures d'hydrogène, enfin de l'oxygène et de l'azote.

Ce cas très-compliqué se produit cependant très-souvent dans la réaction du chlore humide sur l'oxyde de carbone et les carbures d'hydrogène simultanément.

1° On agite le gaz avec du mercure pour enlever l'excès de *chlore*, dont on mesure ainsi la proportion.

2° On traite ensuite le gaz par une *seule goutte* d'eau, laquelle dissout *l'acide chlorhydrique*, sans exercer tout d'abord de réaction chimique sur l'oxychlorure. Cette proportion d'eau n'exercera pas d'ailleurs d'action dissolvante marquée sur l'oxychlorure ou sur l'acide carbonique.

3° On traite alors le gaz par *une goutte* d'alcool absolu, laquelle dissout aussitôt *l'oxychlorure* et le change en un éther correspondant.— On sépare le gaz du liquide et on enlève la vapeur d'alcool au moyen d'une goutte d'acide sulfurique concentré.

4° On traite le résidu par une goutte de potasse concentrée, pour enlever *l'acide carbonique*.

5° L'analyse rentre alors dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire que l'on absorbe l'oxygène par le pyrogallate de potasse, certains carbures par le brome, l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux, et que l'on fait au besoin la combustion eudiométrique du résidu.

Sur les chlorures d'acétylène et sur la synthèse du chlorure de Julin, par MM. BERTHELOT et JUNGFLEISCH.

1. On sait avec quelle énergie le chlore agit sur l'acétylène, dont il détermine, en général, l'inflammation immédiate ; ce n'est que dans des circonstances exceptionnelles (1) qu'il a donné naissance à un chlorure liquide, $C^4H^2Cl^2$, comparable à la liqueur des Hollandais. Cependant la théorie indique l'existence de deux chlorures, $C^4H^2Cl^2$ et $C^4H^2Cl^4$, qu'il nous a paru intéressant de rechercher; d'autant plus que les transformations de ces chlorures semblaient devoir conduire à un acétylène bichloré, C^4Cl^2, qui offre à l'égard du chlorure de Julin les mêmes relations de formule que l'acétylène, C^4H^2, offre à l'égard de la benzine, $C^{12}H^6$. Nous avons en effet réussi à former les deux chlorures d'acétylène, et nous avons transformé l'un d'eux à 360 degrés en chlorure de Julin. Voici nos expériences.

2. Au lieu de faire agir l'acétylène sur le chlore libre, nous l'avons fait agir sur le chlore déjà combiné à un protochlorure, c'est-à-dire

(1) *Bullet. de la Soc. chimique*, 2e série, t. v, p. 98, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 70.

sur le perchlorure d'antimoine. L'acétylène sec est en effet absorbé par ce chlorure avec un vif dégagement de chaleur, dégagement qu'il est nécessaire de modérer de façon à maintenir le mélange liquide, sans permettre ni une surchauffe qui changerait la réaction, ni un refroidissement trop grand, qui solidifierait la masse. Le réactif étant presque saturé, on le laisse refroidir, et il s'y forme de magnifique lamelles cristallines, fort volumineuses et qui semblent appartenir au système du prisme rhomboïdal droit : c'est une combinaison d'acétylène et de perchlorure d'antimoine, à équivalents égaux :

$$C^4H^2SbCl^5.$$

On la purifie en l'égouttant, puis en évaporant l'excès de perchlorure d'antimoine dans un courant d'acide carbonique sec.

Ce composé est fort altérable; l'eau le détruit immédiatement. Si on le chauffe seul, il développe une réaction énergique qui, une fois commencée, continue d'elle-même, en donnant naissance à du protochlorure d'acétylène et à du protochlorure d'antimoine :

$$C^4H^2.SbCl^5 = C^4H^2Cl^2 + SbCl^3.$$

Opère-t-on, au contraire, sur le composé précédent dissous dans un excès de perchlorure d'antimoine, il se produit une réaction plus violente encore, et qui donne naissance à du protochlorure d'antimoine et à du perchlorure d'acétylène :

$$C^4H^2SbCl^5 + SbCl^5 = C^4H^2Cl^4 + 2SbCl^3.$$

Disons, pour ne rien omettre, que dans ces deux réactions il se forme une quantité sensible d'acide chlorhydrique et de produits goudronneux, dont la proportion augmente beaucoup lorsqu'on abandonne quelque temps à lui-même le composé primitif, avant de le détruire par la chaleur.

3. *Protochlorure d'acétylène*, $C^4H^2Cl^2$. — La réaction qui engendre ce corps vient d'être signalée. Pour le préparer, on commence par opérer sur de petites quantités du composé acétylantimonique, afin d'éviter les actions secondaires qui résultent d'une trop grande élévation de température. Puis on incorpore aux résidus des premières opérations des quantités toujours croissantes du composé acétylantimonique, désormais disséminé dans une masse inerte de plus en plus considérable. On distille en refroidissant fortement les produits condensés; on les lave à l'eau froide. D'autre part, le résidu de la cornue est

traité par l'acide chlorhydrique étendu, de façon à dissoudre le chlorure d'antimoine, tandis que le chlorure d'acétylène se précipite sous forme liquide. Dans la pratique, au lieu d'opérer sur le composé $C^4H^2SbCl^5$ tout à fait pur, composé dont la purification est pénible et délicate, on opère sur ce composé mêlé avec une certaine proportion de perchlorure d'antimoine, et l'on obtient dès lors un mélange des deux chlorures d'acétylène. On les lave à l'eau, on les sèche sur du chlorure de calcium et on les sépare par distillation fractionnée.

Le protochlorure d'acétylène est un liquide limpide et incolore, très-fluide, doué d'une odeur forte et chloroformique; sa vapeur possède une saveur sucrée et donne des maux de tête. Il bout vers 55 degrés. L'air humide l'altère. L'eau l'attaque lentement en vase clos à 180 degrés, en produisant de l'acide chlorhydrique et des composés condensés. Chauffé vers 360 degrés pendant 100 heures dans un tube scellé, il se décompose entièrement en charbon noir et feuilleté et en acide chlorhydrique,

$$C^4H^2Cl^2 = C^4 + 2HCl,$$

sans produits secondaires sensibles.

4. *Perchlorure d'acétylène*, $C^4H^2Cl^4$. — Ce corps est facile à préparer en suivant la même marche que pour le premier chlorure, si ce n'est qu'on emploie un excès de perchlorure d'antimoine. Toutefois, il faut, pendant la réaction finale, opérer avec beaucoup de prudence pour éviter les explosions. On peut encore faire arriver directement l'acétylène dans le perchlorure d'antimoine chauffé, mais non sans risque de détonation.

Le perchlorure d'acétylène est liquide, incolore, fluide, à odeur et à saveur chloroformiques. Il bout vers 147 degrés. Chauffé à 180 degrés avec de l'eau, il s'altère lentement avec formation d'acide chlorhydrique. Introduit dans une atmosphère de chlore, il se change en sesquichlorure de carbone, C^4Cl^6. L'action très-ménagée de la potasse alcoolique lui enlève un équivalent d'acide chlorhydrique, avec formation d'un protochlorure d'acétylène chloré, $C^4HCl.Cl^2$:

$$C^4H^2Cl^4 + KHO^2 = C^4HCl.Cl^2 + KCl + H^2O^2,$$

liquide incolore qui bout à 88 degrés ; l'humidité l'altère, et la potasse alcoolique le détruit, sans que nous ayons pu réussir à obtenir dans cette opération l'acétylène bichloré, C^4Cl^2, prévu par la théorie.

L'étude comparative des dérivés chlorés de l'acétylène, des dérivés isomériques de l'éthylène, enfin celle des dérivés de l'hydrure

d'éthylène, soulève des questions d'isomérie fort importantes et sur lesquelles nous nous proposons de revenir.

5. *Synthèse du chlorure de Julin.* — L'action de la chaleur sur le perchlorure d'acétylène est des plus remarquables. Chauffé à 300 degrés pendant 15 heures dans un tube scellé, il se change en protochlorure d'acétylène chloré et acide chlorhydrique,

$$C^4H^2Cl = C^4HCl.Cl^2 + HCl.$$

En prolongeant l'action, on voit apparaître, au lieu de l'acétylène bichloré, son polymère, le chlorure de Julin, quoique seulement à l'état de traces à cette température. Mais il suffit de porter la température jusqu'à 360° et de la maintenir pendant 100 heures pour transformer nettement et complétement le perchlorure d'acétylène (ou plutôt le chlorure intermédiaire) en acide chlorhydrique et chlorure de Julin,

$$3C^4H^2Cl^4 = C^{12}Cl^6 + 6HCl.$$

Or le chlorure de Julin est identique avec la benzine perchlorée, d'après les expériences de M. Bassett et les nôtres (1). Ce chlorure résulte donc de la transformation polymérique de l'acétylène bichloré naissant,

$$3C^4Cl^2 = C^{12}Cl^6,$$

au même titre que la benzine résulte de la transformation polymérique de l'acétylène libre,

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

Ces relations expliquent très-nettement la formation si générale du chlorure de Julin dans la destruction des composés chlorés par la chaleur. En effet cette formation répond à la formation non moins générale de la benzine dans la destruction des composés hydrogénés. L'une et l'autre se rattachent à l'acétylène, pivot fondamental de toutes les réactions pyrogénées qui s'opèrent à la température rouge.

Action de l'hydrate de potasse sur les dérivés sulfuriques des carbures d'hydrogène, par **M. BERTHELOT.**

J'ai étudié l'action de la potasse fondante sur les dérivés sulfuriques des carbures de la série grasse : j'entends par là les dérivés que l'eau ou les alcalis ne décomposent pas à 100°.

(1) *Bulletin*, t. IX, p. 445.

1. Le sel de soude de l'acide hydréthylosulfurique (1), $C^4H^6S^2O^6$, est décomposé très-nettement, avec formation d'éthylène pur et de sulfite alcalin :

$$C^4H^5NaS^2O^6 + KHO^2 = C^4H^4 + H^2O^2 + S^2KNaO^6.$$

Si la potasse n'est pas en quantité suffisante, il se forme des dérivés éthylsulfurés.

2. Le forménosulfate de soude, $C^2H^3NaS^2O^6$, aurait dû, par analogie, fournir du méthylène, C^2H^2; mais en présence d'un excès de potasse, il fournit seulement de l'hydrogène, du carbonate et du sulfite :

$$C^2H^3NaS^2O^6 + 3KHO^2 = C^2K^2O^6 + S^2KNaO^6 + 3H^2.$$

Si l'on diminue la quantité de potasse, on voit apparaître une vapeur méthylsulfurée, très-volatile, offrant les caractères du mercaptan méthylique, $C^2H^4S^2$:

$$2C^2H^3NaS^2O^6 + 2KHO^2 = C^2K^2O^6 + S^2Na^2O^6 + 2H^2O^2 + C^2H^4S^2,$$

sans qu'aucunes proportions relatives permettent d'obtenir la moindre trace de méthylène. J'ai fait beaucoup d'essais pour préparer le méthylène. Mais il n'apparaît ni dans les distillations sèches, ni dans les actions pyrogénées, ni dans les décompositions de l'éther méthylchlorhydrique, ni dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool méthylique; il ne se forme point davantage dans l'électrolyse des malonates, réaction qui devrait le fournir à la température ordinaire. Je pense que l'on ne doit guère conserver d'espérance relativement à son existence.

3. Le sel de soude de l'acide hydréthylodisulfurique, $C^4H^6.2S^2O^6$ (2), donne naissance à l'acétylène :

$$C^4H^4Na^2.2S^2O^6 + 2KHO^2 = C^4H^2 + 2H^2O^2 + 2S^2KNaO^6;$$

mais l'acétylène est mêlé avec une grande quantité d'hydrogène libre, produit par une oxydation plus profonde qui engendre un carbonate; une trace de phénol prend naissance simultanément, en vertu de réactions secondaires pareilles à celles qu'éprouvent les acétylénosulfates (*Voir* plus loin).

(1) Syn. Acide éthylsulfureux. Préparé avec l'éther iodhydrique et le sulfite de soude (réaction de Strecker).

(2) Préparé au moyen du bromure d'éthylène et du sulfite de soude par la réaction de Strecker.

4. Le sel de potasse de l'acide éthylénosulfurique (1), $C^4H^4(H^2O^2)S^2O^6$, fournit aussi de l'acétylène et du sulfite :

$$C^4H^5KO^2.S^2O^6 + KHO^2 = C^4H^2 + 2H^2O^2 + S^2K^2O^6.$$

L'acétylène est également mêlé avec une grande quantité d'hydrogène, et il se forme une trace de phénol.

5. Les sels de l'acide acétylénosulfurique, $C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)S^2O^6$ (?), devraient, par analogie, fournir du charbon :

$$C^4H^5KO^4.S^2O^6 + KHO^2 = C^4 + 3H^2O^2 + S^2K^2O^6.$$

On obtient, en effet, une matière charbonneuse; mais il se produit en même temps de l'hydrogène, un carbonate, du phénol en proportion notable :

$$\begin{aligned}&4(C^4H^5KO^4.S^2O^6 + 2KHO^2)\\&\quad = C^{12}H^6O^2 + 2C^2K^2O^6 + 9H^2O^2 + 2H^2 + 4S^2K^2O^6,\end{aligned}$$

et même de la benzine :

$$\begin{aligned}&4(C^4H^5KO^4.S^2O^6 + 2KHO^2)\\&\quad = C^{12}H^6 + 2C^2K^2O^6 + 10H^2O^2 + H^2 + 4S^2K^2O^6.\end{aligned}$$

Les formations de phénol et de benzine qui viennent d'être signalées semblent corrélatives avec la condensation moléculaire que l'élément carbone éprouve toutes les fois qu'il est mis à nu; car elles s'accomplissent *au moment de la réaction de l'hydrate de potasse;* elles ne dérivent pas d'une métamorphose préalable de l'acétylène en acide benzinosulfurique, opérée au moment de son absorption par l'acide sulfurique fumant. Pour m'en assurer, j'ai eu recours à la régénération des carbures par le moyen de l'acide iodhydrique.

En effet, les benzinosulfates, chauffés avec cet agent à 280°, reproduisent, suivant les proportions d'hydracide, soit de la benzine, $C^{12}H^6$:

$$C^{12}H^6S^2O^6 + 4H^2 = C^{12}H^6 + H^2S^2 + 3H^2O^2;$$

soit de l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$. La production simultanée de l'hydrogène sulfuré semble faciliter cette dernière formation.

Au contraire, l'acétylénosulfate de baryte, employé dans les expériences précédentes, n'a pas fourni la moindre trace de benzine ou d'hydrure d'hexylène sous l'influence hydrogénante de l'acide iodhydrique à 280°.

(1) Syn. Acide iséthionique. Préparé avec l'éthylène pur et l'acide sulfurique fumant.

6. Les réactions que l'hydrate de potasse exerce sur les dérivés sulfuriques des carbures d'hydrogène, quels qu'ils soient, peuvent être résumées de la manière suivante par une équation type :

1° Étant donné un acide $C^{2m}H^{2p}(S^2O^6)^n$, n-basique, cet acide, traité par la potasse fondante, tend à engendrer un carbure $C^{2m}H^{2p-2n}$:

$$C^{2m}H^{2p}(S^2O^6)^n + 2n.KHO^2 = C^{2m}H^{2p-2n} + 2nH^2O^2 + nS^2K^2O^6;$$

2° Étant donné un acide moins saturé d'acide sulfurique et renfermant les éléments de l'eau, $C^{2m}H^{2p}(H^2O^2)^q(S^2O^6)^n$, acide n-basique, non décomposable par l'eau ou la potasse étendue à 100°, ledit acide tend aussi à engendrer un carbure, $C^{2m}H^{2p-2n}$, sous l'influence de la potasse fondante.

En d'autres termes, celle-ci, en même temps qu'elle sépare les éléments sulfuriques, nS^2O^6, sépare aussi un nombre égal d'équivalents d'hydrogène, nH^2. C'est donc là une nouvelle méthode pour transformer le carbure primitif, générateur des acides conjugués, en carbures moins hydrogénés; par exemple, C^4H^6 en C^4H^4 et C^4H^2.

Cette réaction peut être rapprochée de la séparation simultanée des éléments carboniques, $2C^2O^4$, et de l'hydrogène, H^2, pendant l'électrolyse des acides organiques :

Acide hydréthylosulfurique.... $C^4H^6.S^2O^6 - S^2O^6 - H^2 = C^4H^4$,
Acide succinique..... $C^4H^6.2C^2O^4 - 2C^2O^4 - H^2 = C^4H^4$.

Sans poursuivre plus loin ce parallélisme, comparons maintenant l'équation type qui vient d'être posée avec les faits observés.

La réaction, avons-nous dit, tend à engendrer un carbure, $C^{2m}H^{2n-2p}$: ce carbure se produit réellement, s'il est stable dans les conditions de l'expérience (éthylène, acétylène, etc.); sinon, ses éléments éprouvent diverses réactions secondaires.

Tantôt ils fixent les éléments de l'eau : c'est ainsi que les dérivés ulfuriques de la benzine et des carbures aromatiques engendrent les phénols (Dusart, Kekulé, Wurtz) : $C^{12}H^6S^2O^6$ produisant $C^{12}H^4 + H^2O^2$, qui demeurent réunis.

Tantôt les éléments du carbure s'oxydent en partie aux dépens de l'hydrate alcalin, avec formation d'acide carbonique et d'hydrogène : cet hydrogène, se portant sur une autre partie, donne naissance à des produits de réduction, tels que les dérivés sulfurés (mercaptan méthylique avec les forménosulfates), ou bien encore certains dérivés polymériques (phénol et benzine avec les acétylénosulfates).

Nouvelle synthèse de l'acide acétique par l'acétylène,
par **M. BERTHELOT.**

1. Pour transformer l'acétylène, c'est-à-dire le carbone et l'hydrogène, en acide acétique, il suffit de changer ce carbure en éthylène par hydrogénation, puis l'éthylène en alcool par hydratation, enfin l'alcool en acide acétique par oxydation :

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4; \quad C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2;$$
$$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2;$$

L'acétylène, C^4H^2, devient ainsi $C^4H^2(H^2)(O^4)$.

2. Voici un procédé qui permet d'arriver au but plus rapidement.

Il suffit en effet de chauffer le protochlorure d'acétylène (1), soit avec la potasse aqueuse vers 230 degrés, soit avec la potasse alcoolique à 100 degrés (pendant dix heures), pour former une grande quantité d'acide acétique :

$$C^4H^2Cl^2 + 3KHO^2 = C^4H^3KO^4 + 2KCl + H^2O^2,$$

c'est-à-dire

$$C^4H^2Cl^2 + 2H^2O^2 - 2HCl = C^4H^2O^2,H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

Le perchlorure d'acétylène et la potasse alcoolique à 100 degrés fournissent une certaine proportion d'acide glycolique :

$$C^4H^2Cl^4 + 5KHO^2 = C^4H^3KO^6 + 4KCl + 2H^2O^2,$$

c'est-à-dire

$$C^4H^2Cl^4 + 3H^2O^2 - 4HCl = C^4H^2O^4,H^2O^2 = C^4H^4O^6.$$

Avec la potasse aqueuse à 230 degrés, on obtient de l'acide oxalique, $C^4H^2O^8$, c'est-à-dire le produit de la décomposition de l'acide glycolique.

C'est ici le lieu de rappeler mes anciennes expériences et celles de M. Geuther sur la transformation du chlorure d'éthylène perchloré, C^4Cl^6, en acide oxalique : C^4O^6,H^2O^2, par la potasse alcoolique ou aqueuse :

C^4Cl^6	fournit	C^4O^6,H^2O^2	ou	$C^4H^2O^8$,
$C^4H^2Cl^4$	»	$C^4H^2O^4,H^2O^2$	ou	$C^4H^4O^6$,
$C^4H^2Cl^2$	»	$C^4H^2O^2,H^2O^2$	ou	$C^4H^4O^4$.

(1) Voir p. 17.

D'après la théorie, les composés chlorés ci-dessus, étant comparables aux éthers chlorhydriques, devraient fournir des alcools polyatomiques (ou leurs éthers et dérivés éthyliques); mais l'influence de la potasse, dans les conditions décrites, détermine la formation des acides qui diffèrent de ces alcools par les éléments de l'eau, parce que les sels de ces acides sont plus stables et formés avec un plus grand dégagement de chaleur.

Je viens d'observer une transformation plus directe encore de l'acétylène en acide acétique. Il suffit, en effet, d'abandonner l'acétylène pur en présence de 20 fois son volume d'air et d'une solution étendue et aqueuse de potasse diffuse, pendant six mois, à la température ordinaire et à la lumière, pour obtenir de l'acide acétique :

$$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

La moitié environ du poids du carbure éprouve ce changement, tandis que l'autre moitié est changée par l'oxydation en matières charbonneuses et bitumineuses qui se déposent aux parois des flacons. Je reviendrai sur ces observations.

Sur les produits de condensation de l'aldéhyde valérique, par M. J. RIBAN.

J'apprends, par le dernier numéro du *Chemical News*, que M. Borodine vient d'obtenir des produits de condensation par l'action de la chaleur sur les aldéhydes valérique et œnanthylique.

Des expériences que j'ai entreprises, il y a plus d'un an, sur le même sujet, m'ont conduit à des résultats analogues.

En chauffant, en effet, à 240° en tubes scellés de l'aldéhyde valérique, j'ai obtenu de l'eau, un corps bouillant de 190° à 195°, et des produits passant au delà de 200°. L'analyse du composé bouillant de 190° à 195° conduit à la formule $C^{10}H^{18}O$, représentant le produit de la réaction de deux molécules d'aldéhyde valérique, avec élimination d'une molécule d'eau. Pour préparer d'assez grandes quantités de ce produit, il est nécessaire d'ouvrir, à plusieurs reprises, les tubes scellés, pour enlever l'eau formée et recueillir, par distillation, les produits bouillant au-dessous de 160° environ, que l'on soumet de nouveau à l'action d'une température de 240°. On arrive ainsi, après trois ou quatre opérations de ce genre, à la transformation presque complète de l'aldéhyde en produits condensés. On recueille par des fractionnements successifs dans une atmosphère exempte d'oxygène les produits passant de 190° à 195°.

Le corps ainsi obtenu est très-oxydable; si on l'abandonne, en effet, en couches minces dans l'air parfaitement sec, ou si on le rectifie en négligeant d'employer une atmosphère artificielle, on constate par l'analyse qu'il s'oxyde de jour en jour, en même temps que son point d'ébullition s'élève de plus en plus. Au bout de deux mois d'exposition à l'air sec, on n'avait pas encore obtenu la limite d'oxygénation.

La présente nôte, en accordant à M. Borodine la priorité de publication de ses études sur les produits de condensation de l'aldéhyde valérique, a pour but de me réserver le droit de continuer mon travail entrepris de longue date sur le même sujet.

Sur le salicylonitrile, par M. E. GRIMAUX.

Au mois de juillet dernier, je communiquai à la Société chimique les premiers résultats des recherches entreprises sur les nitriles oxygénés, et je faisais connaître le salicylonitrile, obtenu par déshydratation de la salicylamide, ignorant que ce corps avait déjà été préparé par M. Limpricht en 1856. Comme on ne connaissait pas alors la vraie constitution de l'acide salicylique, on ne remarqua pas que le corps obtenu par Limpricht représente une fonction nouvelle.

J'avais en même temps essayé l'action du perchlorure de phosphore sur la salicylamide, et obtenu le métachlorobenzonitrile et l'acide chlorosalylique. Il ne fut pas publié de note détaillée sur la production de ces divers corps, car, persuadé que le corps obtenu par la déshydratation de la salicylamide est un polymère du véritable salicylonitrile, je voulais compléter mon travail par la découverte de celui-ci.

M. Henry ayant publié des recherches sur le même sujet, dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin du 23 octobre, je dois faire connaître mes résultats, qui ajoutent quelques faits de détail à l'histoire du salicylonitrile.

La salicylamide pure $C^7H^7AzO^2$ fond à 142° (Limpricht donne 132°). Lorsqu'on la chauffe quelques heures au bain d'huile entre 270°-300°, une petite quantité passe inaltérée à la distillation (1); mais la plus grande portion se décompose, en dégageant de l'eau, et laissant dans la cornue une poudre cristalline jaune, qui constitue le salicylonitrile brut. Il distille en même temps un peu de phénol et d'ammoniaque.

(1) Produit fusible à 142°. Analyse :

	Trouvé.	Calculé $C^7H^7AzO^2$.
C =	61,5	61,3
H =	5,2	5,1

Le salicylonitrile,

$$C^7H^5AzO = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CAz \\ OH \end{matrix} \right.,$$

a été purifié par lavage à l'eau bouillante, et cristallisation dans le sulfure de carbone ou l'essence de térébenthine bouillante. Ce dernier dissolvant est le plus convenable; mais pour enlever au salicylonitrile l'essence de térébenthine dont il est imprégné, il doit être lavé plusieurs fois à l'éther (1).

Presque insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, plus soluble dans le sulfure de carbone, il se dissout dans environ deux cents fois son poids d'essence de térébenthine bouillante.

Il se dissout dans la potasse aqueuse ou alcoolique à l'ébullition, et les acides l'en reprécipitent inaltéré. C'est un corps excessivement stable, et il ne se transforme en acide salicylique et ammoniaque que par l'action de la potasse fondante. Il se dissout inaltéré dans l'acide sulfurique; il fond à 280°-285° et peut supporter une température de plus de 350° sans décomposition; il se sublime en petites portions sous forme d'une poudre jaune cristalline. Saturé avec du brome, il l'absorbe en dégageant de l'acide bombydrique; le produit bromé, chauffé avec une quantité de potasse insuffisante pour le dissoudre, se transforme en une poudre d'un beau rouge écarlate. On obtient quelquefois un sel rouge analogue avec le salicylonitrile non bromé.

Ce corps, si stable, d'un point de fusion élevé, doit être un polymère du véritable salicylonitrile. On a essayé d'obtenir celui-ci en maintenant la salicylamide en fusion avec de l'anhydride phosphorique; il se forme en effet un corps blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, fondant à 195°, se transformant facilement en ammoniaque et acide salicylique par l'ébullition avec la potasse aqueuse; mais jusqu'à présent il n'a pu être obtenu à un état de pureté suffisant pour établir sa composition avec certitude.

Je compte terminer l'étude de ce dérivé.

En chauffant à 150° pendant quelques heures du méthosalicylate de méthyle

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO^2CH^3 \\ OCH^3 \end{matrix} \right.$$

(1) Analyses :

	Trouvé.		Calculé.
C =	69,6	70,2	70,2
H =	4,3	4,5	4,2
Az =	11,2	12,1	11,7

avec de l'ammoniaque aqueuse, on obtient la méthosalicylamide

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} COAzH^2 \\ OCH^3 \end{matrix} \right.$$

cristallisant par l'évaporation spontanée de sa solution éthérée, en longs prismes brillants, fusibles à 128°-129°. Chauffée à 180°, elle ne fournit pas de corps analogue au salicylonitrile. La plus grande partie distille sans altération.

Ces recherches avaient été entreprises en partant d'un point de vue théorique; la combinaison de l'acide cyanhydrique avec l'hydrure de benzoyle, découverte par Winckler, et celle du même acide avec l'aldéhyde, décrite par MM. Simpson et Gautier, fournissant, par hydratation, la première de l'acide formobenzoylique, la seconde de l'acide lactique, paraissent devoir être considérées comme une nouvelle classe de nitriles, les nitriles oxygénés correspondant aux acides diatomiques et monobasiques. Ces nitriles devaient donc s'obtenir par déshydratation des sels ammoniacaux de ces acides. En effet, j'ai constaté que le lactate d'ammoniaque distillé avec l'anhydride phosphorique fournit de l'acide cyanhydrique.

Mais l'acide lactique et l'acide formobenzoylique dérivant d'aldéhydes, leurs nitriles sont peu stables, et se scindent facilement en aldéhyde et acide cyanhydrique, ainsi que l'a démontré M. Gautier; aussi avais-je voulu commencer ce travail par l'acide salicylique comme devant fournir un produit plus stable. Il est probable que la déshydratation du sarcolactate d'ammonium fournirait, soit de l'acide cyanhydrique et de l'oxyde d'éthylène, soit une combinaison de ces deux corps. La théorie fait prévoir un grand nombre de nitriles oxygénés.

Sur quelques composés isopropyliques, phénate d'isopropyle et dérivés bromés, par M. R.-D. SILVA.

Dans l'intention de réunir un certain nombre de faits touchant les composés isomères, j'ai décrit quelques combinaisons du radical isopropyle. Pour remplir le but que je me suis proposé, il me reste encore à faire l'étude de plusieurs de ces corps; c'est l'objet de cette Note, laquelle sera suivie d'autres que j'aurai l'honneur de présenter prochainement à la Société chimique.

Phénate d'isopropyle, $C^6H^5(CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3)O$. Cet éther a été préparé par la méthode ordinaire employée surtout par M. Cahours : j'ai introduit dans un matras un mélange d'iodure d'isopropyle et de phénol sodé, dissous dans de l'alcool ordinaire. Le matras a été scellé et

chauffé quelques heures entre 110 et 120°. J'ai aussi opéré dans une fiole, mise en communication avec un réfrigérant à reflux et chauffée dans un bain d'eau salée pendant environ 12 heures.

Dans ces conditions, la réaction se fait facilement et on obtient un dépôt abondant d'iodure de sodium, en même temps qu'une solution alcoolique de l'éther du phénol. On sépare cette solution alcoolique de l'iodure formé en versant le tout dans une assez grande quantité d'eau. De cette façon il se forme une couche supérieure qui renferme le phénate d'isopropyle, contenant des quantités plus ou moins grandes de phénol, mis en liberté pendant la réaction, en conséquence d'un dégagement de propylène que l'on constate au début de l'opération. On sépare la couche de phénate d'isopropyle, que l'on agite plusieurs fois avec des solutions fraîches de potasse caustique, et qu'on lave enfin à l'eau distillée. Le liquide ainsi purifié est desséché sur le chlorure de calcium et distillé dans un appareil approprié.

Le phénate d'isopropyle est un liquide incolore, légèrement visqueux, doué d'une odeur aromatique un peu agréable, qui rappelle celle de l'essence de géranium. Il bout à 176°, sous la pression de 762^{mm}; ses densités à 0 et à 12°,5 sont représentées par les nombres 0,958 et 0,947. L'indice de réfraction de cet éther, pour la raie jaune du sodium, est égal à 1,5124; il est sans action sur la lumière polarisée. L'acide sulfurique concentré dissout le phénate d'isopropyle en donnant un produit coloré en rose, très-épais et soluble dans l'eau. Ce produit est un acide sulfoconjugué dont je ferai prochainement l'étude.

La densité de vapeur, rapportée à l'air, et déterminée par la méthode de M. Dumas, a été trouvée égale à 5,00; la densité théorique est 4,73. Les données numériques de l'expérience dans cette détermination sont les suivantes :

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur son poids plein d'air	0^{gr},726
Température de la balance	13°
Température du bain d'huile	224°
Hauteur barométrique	768^{mm}
Capacité du ballon à environ 9°	306^{cc}
Air restant.	»

L'analyse élémentaire du phénate d'isopropyle m'a fourni les résultats suivants :

I. Matière employée : 0^{gr},303. CO^2 = 0,880; H^2O = 0,2515; soit :

Carbone	79,20 %
Hydrogène	9,22

II. Matière employée : 0,2863. CO^2 = 0,8287; H^2O = 0,238; soit :

Carbone	78,98 %
Hydrogène	9,24

La composition centésimale du phénate d'isopropyle, déduite de la formule $C^6H^5(CH^3.CH.CH^3)O$, est :

Carbone	79,41
Hydrogène	8,84
Oxygène	11,85

Dérivé monobromé du phénate d'isopropyle. En versant, peu à peu, une molécule de brome sur une molécule de phénate d'isopropyle, convenablement refroidi, il se dégage de l'acide bromhydrique et on obtient un liquide presque incolore. Je purifie ce liquide en le laissant pendant quelque temps sur du carbonate de potassium, le lavant ensuite et le desséchant à l'aide du chlorure de calcium.

Le produit de cette réaction est un mélange de phénol isopropylé, de son dérivé monobromé, en plus grande partie, et d'un peu de dérivé perbromé. En effet, on sait que l'action des éléments halogènes sur certaines matières organiques, quand l'hydrogène de ces dernières peut être remplacé par le chlore, le brome, l'iode, donne lieu d'abord à des dérivés monohalogéniques, sur lesquels, souvent, l'action de ces éléments électro-négatifs se porte de préférence.

Propriétés du phénate d'isopropyle monobromé. Ce composé est un liquide incolore, de consistance légèrement visqueuse; son odeur rappelle celle de l'huile d'anis, comme le phénétol monobromé.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et plus abondamment dans l'éther; son point d'ébullition est à 236°, sous la pression ordinaire. Plus dense que l'eau, ses densités à 0 et + 12°,5 sont représentées par les nombres 1,981 et 1,957. Comme le phénol isopropylé, ce dérivé monobromé n'a aucune action sur la lumière polarisée; par contre, son indice de réfraction pour la raie jaune du sodium, qui est égal à 1,553, est plus grand que celui du phénate d'isopropyle, lequel est représenté par le nombre 1,512.

L'analyse élémentaire de ce composé m'a fourni les résultats suivants :

I. Matière employée 0gr,351. CO^2 = 0,6349; H^2O = 0,162.

Soit en centièmes :

Matière employée	0gr,2785	Carbone	49,61
		Hydrogène	5,12
		Brome	36,20

II. Matière employée $0^{gr},3473$. $CO^2 = 0,635$; $H^2O = 0,163$.
Soit en centièmes :

Carbone	19,86
Hydrogène	5,21

La composition centésimale, déduite de la formule

$$C^6H^4Br(CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3)O,$$

est :

Carbone	50,23
Hydrogène	5,11
Brome	37,20

Dans les notes que j'ai publiées précédemment sur les composés isopropyliques, j'ai donné des pouvoirs absorbants de quelques-uns, pour les radiations calorifiques du spectre solaire, des déterminations faites au laboratoire de M. le professeur Desains, sous sa haute et bienveillante direction. Pour le phénate d'isopropyle et son dérivé monobromé, j'ai eu la même fortune, et je donne plus bas les résultats de ces déterminations. On voit que pour les mêmes radiations calorifiques, et dans les mêmes conditions, les pouvoirs absorbants des deux liquides sont sensiblement égaux. La différence que l'on constate pourrait très-bien provenir de ce que le produit monobromé, employé dans cette expérience, n'était pas complétement incolore.

Quelle que soit la cause de cette petite différence, c'est là un fait remarquable que le pouvoir absorbant d'un corps pour certaines radiations calorifiques reste le même ou sensiblement le même quand on substitue dans sa molécule un atome d'hydrogène par un atome de brome. C'est là un fait à vérifier par des expériences ultérieures.

Absorption de radiations calorifiques obscures d'indice $n = 1,4292$.

Dans le phénate d'isopropyle	0,57
Dans le phénate d'isopropyle monobromé	0,62

Les conditions de ces déterminations sont les suivantes : La source de chaleur provenait de la combustion du gaz d'éclairage en présence d'un courant d'air comprimé, le gaz et l'air arrivant ensemble autour d'un petit tronc de cône construit en craie.—C'est, comme on le voit, une source de lumière de Drummond modifiée. Le faisceau calorifique émané de cette source pénétrait par une fente très-étroite, pratiquée dans un écran situé à une très-petite distance de la source, et traversait une lentille convexe de spath fluor. Entre cette lentille et la pile thermo-électrique, située à une distance de la lentille sensi-

blement égale à celle qui sépare cette dernière de la fente dont il vient d'être question, se trouvait un prisme de spath fluor (1), qui décomposait la radiation calorifique.

Quand l'image blanche tombait sur la pile, l'alidade marquait — 0°,1, et la déviation de l'alidade pour le maximum de chaleur était de + 40°,7, soit une déviation de 40°,8. On a opéré avec des radiations obscures moins réfrangibles, correspondant à une déviation égale à 39°,6.

Le faisceau calorifique, maintenu constant, par l'invariabilité de la source, traversait les liquides sur lesquels on opérait, et qui étaient, successivement, introduits dans une petite auge de spath fluor, à faces parallèles, dont la distance des faces était de $2^{mm},5$: cette distance représente par conséquent l'épaisseur de la couche liquide.

Dérivé perbromé du phénate d'isopropyle. J'ai voulu pousser plus loin la substitution de l'hydrogène dans le phénate d'isopropyle, et dans ce but j'ai versé peu à peu sur ce dernier un excès de brome. Il s'est produit une masse cristalline très-abondante. Pour retirer de cette masse le corps que je cherchais, je l'ai traité par la potasse en solution aqueuse, afin d'enlever l'excès de brome, la potasse ne devant pas attaquer le phénate d'isopropyle perbromé; dans ces conditions il en a été autrement : un excès de potasse a fini par dissoudre la masse cristalline, ce qui portait à croire que les cristaux obtenus étaient constitués par de l'acide tribromo-phénique. La formation de ce corps peut, d'ailleurs, être interprétée par les équations suivantes :

$$C^6H^4Br(CH^7\text{-}CH\text{-}CH^3)O + 2Br^2 = C^6H^2Br^3(CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3)O + 2HBr$$

et

$$C^6H^2Br^3(CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3)O + HBr = C^6H^2Br^3,OH + (CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3)Br,$$

où l'on voit, que le produit perbromé cherché se scinde en acide tribromophénique et bromure d'isopropyle, sous l'influence du gaz bromhydrique. Ceci n'est qu'une manière de me rendre compte de faits observés, sans avoir le droit d'affirmer que les choses se passent réellement ainsi; car je n'ai pas recueilli le bromure d'isopropyle, que je crois avoir pris naissance pendant la réaction. Mais un fait d'expérience bien constaté c'est ici la formation de l'acide tribromophénique, ainsi que je vais le prouver. La solution potassique des cristaux dont il a été question plus haut, étant traitée par l'acide chlorhydrique,

(1) L'angle de réfringence de ce prisme est de 69°,3.

a donné un corps blanc très-abondant, que l'éther dissout et qui cristallise de cette solution, sous la forme peu déterminable de cristaux en aiguilles, fusibles à 93°. Le point de fusion de l'acide tribromophénique, d'après M. Kœrner, est situé à 95°; sa composition élémentaire, déduite de la formule $C^6H^2Br^3,OH$, est C = 21,76, H = 0,91. L'analyse de l'acide que j'ai obtenu a donné : Carbone = 22,46, Hydrogène = 0,99.

Au moyen de cet acide, j'ai préparé le tribromophénate d'isopropyle, que j'étudierai bientôt.

Mes expériences ont été faites et sont continuées au laboratoire de M. Wurtz.

Sur le bromotoluène et sur la paratoluidine, par M. Otto WALLACH.

M. Rosenstiehl a publié récemment, dans les Comptes rendus (1), une série de travaux sur la pseudotoluidine et sur le bromotoluène. Le numéro 16 du Bulletin de la Société chimique de Berlin contient un article de la plume de M. Friedel (2), qui pourrait faire croire que M. Rosenstiehl aurait en effet isolé deux espèces de bromotoluène, du produit préparé par l'action du brome à basse température sur le toluène, savoir : un bromotoluène liquide et un bromotoluène solide. M. Rosenstiehl lui-même, dans son travail, soutient uniquement qu'après un fort refroidissement de son produit brut et la séparation des cristaux ainsi produits, il n'a obtenu qu'un bromotoluène liquide, lequel, exposé de nouveau à un froid de — 20°, dépose à peine quelques cristaux. Mais M. Rosenstiehl se trompe en soutenant que le produit ainsi obtenu se compose, en majeure partie, de bromotoluène liquide. M. Hübner et moi, nous avons trouvé, avant lui, que le bromotoluène liquide ainsi obtenu, agité fortement avec de l'acide sulfurique, étant refroidi, dépose de nouveau du bromotoluène solide en grande quantité très-pur, fondant à 28°,5 et que nous avons été les premiers à isoler.

Il serait inutile d'énumérer de nouveau ici les observations détaillées que nous avons publiées (3) au sujet des expériences de M. Rosenstiehl. Nos travaux mettent en évidence que M. Rosenstiehl a tort de

(1) *Comptes rendus*, 1869, p. 469.

(2) Les termes employés dans la note sont empruntés au mémoire de MM. Rosenstiehl et Nikiforoff. La production de la toluidine, en même temps que de la pseudotoluidine, indique d'ailleurs bien, dans la pensée de M. Rosenstiehl, que la toluidine liquide employée était un mélange des deux isomères.

C. FRIEDEL.

(3) *Zeischrift für Chemie*, 1869, p. 139, 499, 530.

croire que nous avons obtenu, comme résultat final de nos travaux, un mélange de pseudotoluidine et de toluidine. Avant que nous eussions découvert le bromotoluène solide, nous avons employé, il est vrai, à l'exemple de tous les chimistes avant nous, le bromotoluène liquide, mais depuis, nous nous sommes arrêtés au bromotoluène solide (point de fusion 28°,5) dans tous nos travaux, qui, non-seulement s'étendent à la série amidique, mais aussi à la série sulfhydrique du toluène (1), et nous avons obtenu et décrit (2), entre autres, une toluidine parfaitement pure, encore liquide à 20° et paraissant identique avec la pseudotoluidine de M. Rosenstiehl.

Au reste, nous n'avons renoncé à donner suite à nos travaux sur ce sujet que depuis que M. Körner en a fait l'objet de ses recherches, bien que beaucoup plus tard (3).

Rectification relative à l'extrait d'un mémoire sur quelques combinaisons salicyliques, par M. KRAUT.

Le cahier de novembre 1869 du *Bulletin de la Société chimique de Paris* a donné une analyse de mon mémoire « sur quelques combinaisons salicyliques, » qui m'engage à demander à la Société de vouloir bien recevoir quelques explications sur le but et sur le contenu de mon mémoire.

A la fin de cette analyse, l'auteur de l'extrait indique la préparation et la formule de l'acide heptasalicylosalicylique, et ajoute : « l'auteur le regarde comme identique avec la salicylide de Gerhardt. »

Il me semble que ce passage pourrait faire naître l'idée que (moi ou mes préparateurs, MM. Schrœder et Printzhorn, que seuls on nomme) j'aurais préparé une combinaison salicylique, en suivant un procédé quelconque, imaginé par moi-même, et que j'aurais pris cette combinaison pour la salicylide de Gerhardt. Loin de là, j'ai suivi exactement la méthode de Gerhardt, en complétant seulement la purification de la substance, en dissolvant celle-ci dans la benzine et en la

(1) *Zeitschrift für Chemie*, 1869, p. 500.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, 1869, p. 560.

(3) Pendant que nous publiions les premiers résultats de notre travail au mois de décembre dernier (*Zeitschrift für Chemie*, 1869, p. 22), M. Körner publie ses premières recherches dans le numéro du mois d'avril des Comptes-rendus de cette année.

Je dois ajouter que la *méthode* suivie par M. Körner pour obtenir les produits isomères a été proposée et pratiquée pour la première fois par M. Hübner, il y a plusieurs années. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 236, t. CXLIX, p. 129. *Zeitschrift für Chemie*, nouv. série, t. III, p. 564, et aussi t. II, p. 614.)

Berlin, novembre 1869.

précipitant par l'alcool. C'était donc sans aucun doute la salicylide de Gerhardt dont je me suis occupé pour prouver :

1° Que la composition répond, non à la formule $C^7H^4O^2$ de Gerhardt, mais à la formule $C^{56}H^{34}O^{17}$, avec laquelle s'accorde en outre l'analyse de M. Socoloff;

			Socoloff.	Kraut.		Salicylide. $C^7H^4O^2$.
56C	672	68,71	68,94	68,78	68,92	70,00
34H	34	3,48	3,64	3,58	3,44	3,33
17O	272	27,81	—	—	—	26,67
	978	100,00				100,00

2° Que la composition de la salicylide reste inaltérée, même si l'on en transforme 7,2 p. $^0/_0$ en acide salicylique, oxyde de phénylène, C^6H^4O, et oxyde de carbone, en chauffant la salicylide à 200-220°, d'où l'on peut conclure l'homogénéité de l'échantillon examiné ;

3° Que la salicylide ne doit pas être regardée comme l'anhydride de l'acide salicylique, mais comme le troisième terme de la série des combinaisons amphides salicyliques; c'est-à-dire comme un acide heptasalicylosalicylique.

J'ai examiné l'acide acétylosalicylique pour décider si les deux méthodes de préparation essentiellement différentes, savoir, l'action du chlorure d'acétyle : 1° sur l'acide salicylique; 2° sur son sel de soude, donnent ou ne donnent pas le même produit. Le fait, que c'est le même acide monobasique éthéré :

$$CH^3.CO.O.C^6H^4.CO.O.H,$$

qui se produit dans les deux cas, doit être pris en considération pour comprendre mes formules de l'acide salicylosalicylique, trisalicylosalicylique et heptasalicylosalicylique.

Qu'il me soit permis de citer encore en faveur de mes formules l'analogie presque parfaite qui existe entre les combinaisons lactiques et mes combinaisons salicyliques.

Série lactique.

$CH^3.CO.O.C^2H^4.CO.O.H.$
Acide acétylolactique de M. Wislicenus.

$H.O.C^2H^4.CO\ O.C^2H^4.CO.O.C^2H^5.$
Ether de l'acide lactylolactique ou éther dilactique de MM. Wurtz et Friedel.

Série salicylique.

$CH^3.CO.O.C^6H^4.CO.O.H$
Acide acétylosalicylique.

$H.O.C^6H^4.CO.O\ C^6H^4.CO.O.H$
Acide salicylosalicylique.

$H.O.C^2H^4.CO,O.C^2H^4.CO.O.C^2H^4.CO.O.C^2H^5$
Ether de l'acide dilactylolactique ou trilactate monoéthylique de MM. Wurtz et Friedel.

$H.O.C^6H^4.CO.O\ C^6H^4\ CO.O.C^6H^4.CO.O.C^6H^4.CO.O.H$
Acide trisalicylosalicylique.

$H.O.C^6H^4.CO.O.6(C^6H^4.CO.O).C^6H^4.CO.O.H$
Acide heptasalicylosalicylique.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la tension de vapeur et la chaleur de volatilisation du chlorhydrate d'ammoniaque, par M. A. HORSTMANN (1).

Un tube de verre peu fusible, d'une longueur de 30 à 40 centimètres, d'un diamètre intérieur de 2 centimètres, fermé par un bout, est rempli à moitié de morceaux de sel ammoniac. Le tube est bouché à l'autre bout par un bouchon trois fois percé, muni d'un thermomètre et de deux tubes, dont l'un communique avec une machine pneumatique et l'autre avec un manomètre ; le réservoir du thermomètre est à une distance de 4 à 5 centimètres du sel ammoniac.

Pour faire une expérience, on chauffe fortement la partie du tube remplie de chlorhydrate d'ammoniaque et on fait le vide dans le tube. Le thermomètre monte par suite de la condensation de la vapeur de sel ammoniac et arrive bientôt à une température constante. On note en même temps la position du manomètre et du thermomètre. En faisant rentrer successivement de l'air, on augmente la pression et on inscrit en même temps la température.

Le sel ammoniac se volatilise vers 340° à la pression ordinaire, et à 209° à la pression *minima*, que l'auteur ait pu obtenir, de 5 à 6^{mm}. Les valeurs intermédiaires se trouvent sur une courbe continue, de la même forme que celles des tensions de vapeur des liquides. Cette courbe est représentée par l'équation

$$log.\, p = a + b\alpha^{\tau},$$

dans laquelle p représente la tension de vapeur du sel ammoniac,

$a = 5{,}1579$, $b = -3{,}34598$, $log.\alpha = 0{,}9989266 - 1$, et $\tau = t - 258°{,}5$.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 137, et *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 371.

Cette équation donne des chiffres qui correspondent bien avec ceux donnés par l'expérience

t	p
340°	778,1 mm.
300°	259,5 mm.
260°	68,7 mm.
220°	13,7 mm.

On peut par conséquent appliquer au sel ammoniac la formule de la théorie mécanique de la chaleur, qui permet, étant donnée la formule de la courbe des tensions, de calculer la chaleur de volatilisation.

$$R = ET\,(s - \sigma)\,\frac{dp}{dt}$$

Dans cette équation, R représente la chaleur de volatilisation, E l'équivalent mécanique de la chaleur, T la température comptée à partir du zéro absolu, σ et s les volumes d'un gramme de substance avant et après la volatilisation. En admettant que le chlorhydrate d'ammoniaque se décompose complétement en acide chlorhydrique et ammoniaque, en se réduisant en vapeur, on obtient :

t	$\frac{dp}{dt}$	R.	
340°	19,39 mm.	698,9	calories.
300°	7,83 mm.	739,1	—
260°	2,51 mm.	774,1	—
220°	0,61 mm.	801,6	—

M. Marignac (1) a trouvé, par des expériences directes, le chiffre 706 calories.

En réalité, la densité de vapeur du sel ammoniac est supérieure entre ces limites à celle d'un mélange de gaz ammoniac et de gaz chlorhydrique (densité = 0,925) ; il faut donc multiplier la chaleur de volatilisation par le rapport $\frac{0,925}{d}$, pour la réduire à la densité correspondante.

Les résultats de l'auteur montrent que la chaleur de volatilisation du sel ammoniac est plus grande que celle de tous les corps étudiés jusqu'à présent, et qu'elle est presque égale à la chaleur dégagée par la combinaison de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique.

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XI, p. 225.

Chaleur de transformation de quelques isomères,
par **MM. L. TROOST** et **P. HAUTEFEUILLE** (1).

1° *Transformation de l'acide cyanique en cyamélide.* Des expériences faites à — 20 et à — 9 degrés permettent de calculer la chaleur qui se serait dégagée si l'acide cyanique avait été introduit à zéro dans le calorimètre. Le calcul appliqué à ces expériences donne, pour la chaleur dégagée par un gramme d'acide cyanique se transformant en cyamélide à la même température, 410 calories.

2° *Chaleur de transformation de la cyamélide en acide cyanurique.* Elle a été mesurée par la comparaison des chaleurs dégagées lorsqu'on attaque successivement chacun de ces corps dans le moufle du calorifère, au moyen d'une solution concentrée de potasse : ils donnent naissance à un même composé, le cyanurate de potasse. La proportion de cyanate formé est à peu près nulle quand on emploie la cyamélide préparée depuis longtemps. La cyamélide, en passant à l'état d'acide cyanurique, absorbe 76 calories par gramme. L'acide cyanurique dégage donc de la chaleur en se transformant en cyamélide. Ce changement allotropique est, contrairement à ce qu'on observe le plus souvent, accompagné d'une diminution dans la densité observée vers 20°; mais cette anomalie n'existe qu'entre 0° et 48°; elle est liée à l'existence d'un maximum de densité.

3° *Relation entre les chaleurs de combustion et les densités.* Les auteurs considèrent comme probable que l'accroissement de densité observé au fur et à mesure qu'on épuise la faculté que les corps possèdent de se combiner, est pour chacun d'eux la mesure de la chaleur qu'ils ont perdue.

Soufre. M. Ch. Deville a établi pour le soufre mou, le soufre prismatique et le soufre octaédrique, que la variété la plus dense est celle qui conserve le moins de chaleur.

Le soufre amorphe ne suit pas cette règle, car la densité observée a été 2,046, tandis que la densité du soufre octaédrique est 2,07; et cependant le soufre amorphe dégage moins de chaleur en brûlant que le soufre octaédrique. Les auteurs recherchent si cette exception ne tiendrait pas à un maximum de densité.

Acide arsénieux. Les densités admises pour les deux variétés d'acide arsénieux conduisent à une nouvelle exception à la règle, car l'acide arsénieux vitreux perd 1326 calories par équivalent en se transformant

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 48.

en acide opaque. Cette anomalie est liée à un maximum de densité, car l'acide arsénieux vitreux présente un maximum de densité vers 14 degrés.

L'acide vitreux, en se transformant en acide prismatique, perd 633cal.,7 par équivalent. Ce dégagement de chaleur étant accompagné d'une contraction, cette transformation isomérique rentre dans la règle générale. Puisque l'acide vitreux abandonne 1326 calories en se transformant en acide opaque, il en résulte que l'acide prismatique, en passant à l'état d'acide opaque, dégage de la chaleur. Ce serait donc encore une exception nouvelle à la règle donnée plus haut, puisque ce dégagement de chaleur est accompagné d'une diminution dans la densité; les auteurs l'attribuent à la grande dilatabilité de l'acide prismatique.

CHIMIE MINÉRALE.

Nouvelles observations sur l'hydrogenium, par M. Th. GRAHAM (1).

L'auteur, se fondant sur l'allongement d'un fil de palladium sous l'influence de l'hydrogène, en a conclu que la densité de l'hydrogenium est un peu inférieure à 2.

Mais un nombre égal à la moitié du précédent peut se déduire avec autant de probabilité des mêmes données expérimentales, par suite du phénomène de raccourcissement permanent qu'on observe dans le fil de palladium après l'expulsion de l'hydrogène. En effet, il n'est nullement impossible que le volume ajouté au fil par l'hydrogenium soit représenté par l'allongement et par le retrait pris ensemble, et non par l'allongement tout seul. Il suffit d'admettre pour cela que le retrait des molécules de palladium a lieu lors de la première absorption de l'hydrogenium et qu'elles n'attendent pas son expulsion pour se rapprocher. En effet, le retour à la position normale des molécules du fil, qui sont dans un état de tension extrême dans le sens de sa longueur, peut aussi bien avoir lieu dans l'acte d'absorption de l'hydrogenium que pendant son expulsion. Il est même plus probable que le mouvement des particules de palladium est déterminé par la première entrée de l'hydrogenium. Alors l'hydrogenium occuperait un volume

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1511.

double de celui qui lui avait été assigné précédemment, et par suite la densité de ce corps serait réduite de moitié.

L'auteur ayant constaté que les alliages de palladium ont, comme ce métal, la propriété d'occlure l'hydrogène, mais qu'après l'expulsion de l'hydrogène l'alliage fixe revenait à sa longueur primitive, a préparé des combinaisons de palladium avec le platine, l'or et l'argent, et a cherché à en déduire la densité de l'hydrogenium ; et voici les conclusions auxquelles il a été conduit :

La densité de l'hydrogenium,

en combinaison avec le	palladium	oscille entre	0,854	et 0,872
—	—	et le platine —	0,740	et 0,754
—	—	et l'or —	0,711	et 0,715
—	—	et l'argent —	0,727	et 0,742

On voit que ces résultats offrent une grande uniformité dans le cas des alliages composés qui permettent d'éviter le retrait et qu'ils sont compris entre 0,711 et 0,754. Il est permis de croire que l'hydrogenium subit une certaine condensation en se combinant, et, par suite, que le chiffre le plus faible (0,711) se rapproche le plus de la vérité.

Note sur la présence de l'eau oxygénée dans l'atmosphère, par M. H. STRUVE (1).

L'auteur conclut ainsi :

1° L'eau oxygénée se forme dans l'atmosphère, comme l'ozone et le nitrite d'ammoniaque, et se sépare de l'atmosphère par les dépôts atmosphériques.

2° L'ozone, l'eau oxygénée et le nitrate d'ammoniaque se trouvent toujours dans un rapport intime.

3° La cause des altérations que l'air atmosphérique fait subir aux papiers ioduro-amidonnés est l'ozone et l'eau oxygénée.

4° L'eau oxygénée ne décompose pas l'iodure de potassium.

5° L'acide carbonique décompose l'iodure de potassium.

6° En présence de l'acide carbonique et de l'eau oxygénée, l'iodure de potassium est changé en carbonate de potasse et en iode libre.

7° L'oxyde de plomb est le réactif le plus sensible pour découvrir les moindres traces de l'eau oxygénée par sa transformation en peroxyde de plomb.

L'auteur arrive à démontrer la présence de l'eau oxygénée dans l'eau de pluie, par la méthode suivante. A une quantité de 100 cent. cubes,

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1551.

on ajoute trois gouttes d'une solution d'oxyde de plomb dans la potasse caustique. Si la solution ne se trouble pas, on ajoute quelques gouttes d'une solution diluée d'acétate de plomb basique. Il se forme bientôt un léger dépôt; la solution peut être retirée par un syphon, et le petit dépôt recueilli sur un filtre. Sur ce dépôt, qui est tantôt blanc, tantôt jaunâtre, on fait des essais pour montrer la présence du peroxyde de plomb. A une partie très-petite on ajoute une goutte de la solution ioduroamidonnée qui prend une teinte bleuâtre. Cette teinte se montre instantanément en ajoutant une goutte d'acide acétique.

Solubilité du soufre dans les huiles de houille; par M. J. PELOUZE (1).

L'auteur a poursuivi ses recherches sur ce sujet (2) :

SOUFRE DISSOUS DANS 100 P. DE DISSOLVANT						
	Benzines légères		Benzines lourdes		Huiles lourdes	
Densité :	0,870	0,880	0,882	0,885	1,100	1,020
Ébullition	de 80 à 100°	de 85 à 120°	de 120 à 200°	de 150 à 200°	de 210 à 300°	de 220 à 300°
Température du dissolvant	pour 100	pour 100	pour 100	pour 100	pour 100	pour 100
à 15°	2,1	2,5	2,5	2,6	6,0	7,0
à 30°	3,0	4,0	5,3	5,8	8,5	8,5
à 50°	5,2	6,1	8,3	8,7	10,0	12,0
à 80°	11,8	13,7	15,2	21,0	37,0	41,0
à 100°	15,5	18,3	23,0	26,4	52,5	54,0
à 110°		23,0	26,2	31,0	105,0	115,0
à 120°		27,0	32,0	38,0	Quantité indéfinie.	Quantité indéfinie.
à 130°			38,7	43,8		

Il résulte de ces nombres :

1° Que la solubilité du soufre dans les huiles de houille augmente avec la densité ;

2° Que pour une même température, la solubilité du soufre est plus grande dans le dissolvant le plus dense ;

3° Que certaines huiles lourdes possèdent au-dessus de 120° un pouvoir dissolvant en quelque sorte illimité.

Dans la pratique, l'huile qui a donné les meilleurs résultats pèse

(1) Comptes rendus, t. LXIX, 56.

(2) Voy. *Bull. de la Soc. chim.*, XII, p. 450.

0,995 et bout de 180 à 210°. Le soufre décompose entre 200 et 300° les huiles lourdes de houille avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Chaleur de combinaison des acides sulfhydrique et sélénhydrique, par M. P. HAUTEFEUILLE (1).

Le gaz iodhydrique est l'intermédiaire employé pour effectuer la combinaison de l'hydrogène avec le soufre et le sélénium. Comme, d'après M. Favre, un équivalent d'acide iodhydrique, en se décomposant, dégage une quantité de chaleur égale à 4430 calories, l'hydrogène de cet acide, en contractant une nouvelle combinaison accompagnée d'un dépôt d'iode, rend disponibles ces 4430 calories.

La décomposition du gaz iodhydrique par le soufre est rapide et exempte de complications. Elle s'effectue à une température à laquelle ce gaz n'a pas la moindre tension de dissociation.

L'iode mis en liberté ne se combine pas au soufre; du moins la combinaison n'est pas accompagnée d'un dégagement de chaleur sensible. L'expérience réussit bien avec le soufre cristallisé. La substitution du soufre à l'iode s'accompagne d'un dégagement de chaleur de 6840 calories par équivalent lorsqu'on prend du soufre octaédrique. La chaleur perdue par les éléments précédemment décrits, en se constituant en acide sulfhydrique, est donc de 2410 calories. Les chaleurs de combustion de ces éléments, d'après MM. Favre et Silbermann, sont 34462 pour l'hydrogène, et 35984 pour le soufre cristallisé. La chaleur de combustion du gaz sulfhydrique sera donc de 70486, moins 2410 calories, ou 68036 calories pour 17 grammes.

Pour contrôler ces nombres, on a brûlé de l'hydrogène sulfuré par une solution d'acide hypochloreux. La chaleur de combustion de l'acide sulfhydrique déterminée par cette méthode est de 68200 calories, nombre qui concorde avec le précédent.

La combinaison de l'hydrogène avec les deux modifications connues du sélénium ne s'effectue qu'avec absorption de chaleur. L'acide sélénhydrique ne s'en produit pas moins par l'union directe de ses éléments. L'acide sélénhydrique, comme l'acide sulfhydrique, est décomposé par l'iode en présence de l'eau; il se dépose du sélénium rouge qui se combine ensuite avec l'excès d'iode.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1554.

Sur un nouveau réactif de l'arsenic et sur la préparation d'acide chlorhydrique exempt d'arsenic,
par **M. A. BETTENDORFF** (1).

Lorsqu'on ajoute une solution chlorhydrique de chlorure stanneux à une solution d'acide arsénieux ou arsénique dans l'acide chlorhydrique fumant, il s'y produit aussitôt un dépôt d'arsenic métallique. Cet arsenic laisse par la volatilisation un résidu constant d'oxyde d'étain ; il renferme de 96 à 98,5 p. $^0/_0$ d'arsenic. Cette précipitation n'a pas lieu avec une solution aqueuse d'acide arsénieux ou arsénique. Si l'acide chlorhydrique, dans lequel l'acide arsénieux est dissous, est de 1,125 de densité, la précipitation est complète après quelques minutes; si l'acide a 1,115 de densité, elle est incomplète, même après longtemps, et si la densité est plus faible, la précipitation est nulle. Cette réaction n'a donc lieu qu'entre le chlorure stanneux et le chlorure d'arsenic ; il en résulte qu'une solution arsénieuse d'acide chlorhydrique concentré ne renferme que du chlorure d'arsenic; dans un acide de 1,115 l'arsenic existe en partie à l'état d'acide arsénieux, et ce dernier existe seul en dissolution dans un acide plus faible.

Cette réaction du chlorure stanneux est très sensible. $0^{gr}0633$ d'arséniate ammoniaco-magnésien furent dissous dans 25^{cc} d'acide chlorhydrique concentré, puis 1^{cc} de cette solution (renfermant $0^{gr}001$ d'arsenic) fut mélangé à 50^{cc} d'acide chlorhydrique, à 100^{cc}, à 200^{cc}, à 300^{cc}, et chacune de ces portions fut additionnée de chlorure stanneux. La dernière portion, qui renferme 1/475.000 d'arsenic, fut précipitée complétement après 20 minutes.

Le chlorure stanneux n'agit pas sur une solution chlorhydrique des combinaisons d'antimoine, il peut donc servir à reconnaître l'arsenic en présence de l'antimoine. C'est ainsi que l'auteur a pu retrouver l'arsenic dans un émétique qui passait pour en être exempt. Il faut seulement avoir soin d'opérer avec une solution dans l'acide chlorhydrique concentré.

Cette réaction peut servir facilement à la préparation d'acide chlorhydrique exempt d'arsenic. On laisse séjourner l'acide chlorhydrique brut pendant 24 heures avec une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, on sépare alors le dépôt et l'on distille en recueillant à part le premier dixième, qui passe légèrement coloré. L'acide ainsi obtenu est complétement exempt d'arsenic. Quant au dépôt d'arsenic, il fut

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 492.

dosé à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, et dans une expérience de l'auteur la quantité d'arsenic trouvée correspondait à 0,02 p. % de l'acide chlorhydrique employé.

Solubilité des azotates dans l'acide azotique et séparation des azotates de sodium et de potassium, par M. C. SCHULTZ (1).

Une partie des azotates suivants exige pour se dissoudre :

	Acide azotique $HAzO^3$	Acide azotique $2HAzO^3 3H^2O$ à 20°	à 123°
$KAzO^3$	1 p. 4	3 p. 8	1 partie
$NaAzO^3$	66	32	4
$LiAzO^3$	200		
$AgAzO^3$	500	30	6

Les azotates de baryum, strontium, et plomb, sont aussi insolubles dans l'acide concentré ou hydraté que les sulfates de ces métaux dans l'eau.

La grande différence de solubilité que présentent les azotates de sodium et de potassium pourrait servir à la séparation de ces sels. La solubilité de l'azotate de sodium dans l'acide azotique ne paraît pas être modifiée par la présence de l'azotate de potassium, et cette solubilité ne paraît pas non plus dépendre de la température. Lorsque l'acide azotique contient beaucoup de vapeur nitreuse, la solubilité du sel de sodium est notablement augmentée; mais si l'on ajoute de l'azotate de potassium à la solution, il s'en sépare une partie du sel de sodium.

Sur la température nécessaire à la réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène, par M. W. MUELLER (2).

Ces expériences furent faites dans des tubes recourbés à angle droit, placés dans un bain de sable à côté d'un thermomètre. Ces tubes, fermés d'un côté et ouverts à la partie inférieure, plongeaient dans de l'eau ou du mercure; ils contenaient l'oxyde à réduire et étaient remplis d'hydrogène par la partie ouverte. Le commencement de la réduction était accusé par l'ascension de l'eau ou du mercure dans le tube. Sans entrer dans le détail des expériences, nous nous contentons d'en donner ici les résultats.

Pour l'oxyde de fer, obtenu par calcination du fer à l'air, la réduc-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 531.
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXVI, p. 51. Janvier 1869.

tion commence à 293° (corrigé). Avec de l'hydrogène maintenu sec par un fragment de chlorure de calcium nageant sur le niveau intérieur du mercure, la réduction n'eut lieu qu'entre 305 et 330°; la présence de l'azote nécessite une température encore plus élevée. L'oxyde obtenu en précipitant l'azotate ferrique par l'ammoniaque, se réduit à 286°; l'hématite brune à 277°. L'oxyde de fer fortement calciné, presque insoluble dans l'acide chlorhydrique, ne se réduit qu'au point d'ébullition du mercure; le fer oligiste seulement au rouge.

L'oxyde de cuivre précipité et séché à 300° se réduit à 135-136°, et la présence de l'azote ne retarde pas cette réduction ; l'oxyde obtenu par calcination du nitrate n'est réduit qu'à 205° par l'hydrogène mélangé de son volume d'azote. L'oxyde cuivreux se comporte comme l'oxyde cuivrique.

L'oxyde cobaltique donne à 125° de l'oxyde intermédiaire, et celui-ci ne commence à donner de l'oxyde cobalteux qu'à 197°; enfin ce n'est qu'à 320° que ce dernier est réduit. L'oxyde nickelique se réduit à 105°, et le protoxyde de nickel qui en résulte, seulement à 194°, mais en donnant un sous-oxyde et non du nickel métallique. Ce sous-oxyde, qui ne donne le métal qu'à 270°, renferme Ni^2O, comme le montre la quantité d'hydrogène nécessaire à sa réduction.

L'oxyde de zinc n'est pas réduit aux températures les plus élevées qu'on puisse atteindre avec des tubes de verre.

Le peroxyde de manganèse est ramené à 202° à l'état de Mn^3O^4; la braunite seulement au rouge.

L'acide antimonique est réduit à 215°, et l'oxyde d'antimoine qui en résulte, seulement au point d'ébullition du mercure. L'acide arsénique se transforme à 145° en acide arsénieux et celui-ci résiste à la réduction.

L'acide métastannique est réduit à 174°, et l'oxyde stannique soluble dans les acides seulement à 210°.

La litharge et le minium donnent du plomb métallique à 310-315°; le peroxyde perd une partie de son oxygène déjà à 155°.

L'oxyde mercurique rouge est réduit à 230°, l'oxyde jaune déjà à 127°.

L'oxyde d'argent commence déjà à être attaqué à 70-78° par l'hydrogène; l'oxyde d'or à 85°, et l'oxyde de platine à la température ordinaire.

L'auteur a aussi étudié la réduction des chlorures et sulfures métalliques par l'hydrogène.

Le chlorure d'or reste inattaqué jusqu'à 200°; à cette température, il y a une explosion résultant de l'union de l'hydrogène avec le chlore mis

en liberté. Le chlorure platinique se réduit à 85°. Les chlorures d'argent et de plomb ne sont pas réduits aux températures observables.

Le sulfure d'or perd du soufre à 200°, mais sans fournir d'hydrogène sulfuré.

L'auteur a cherché à appliquer ces résultats à des analyses quantitatives de mélanges d'oxydes, mais sans succès, ces mélanges ne se comportant pas comme les oxydes isolés.

Sur l'action du nitrate d'argent ammoniacal sur quelques cyanures doubles, par **M. W. WEITH** (1).

Pour doser le cyanogène du ferrocyanure d'argent, l'auteur a essayé de se servir d'une méthode, indiquée par M. Rose, qui consiste à le chauffer avec de l'oxyde de mercure; mais, même après une ébullition très-prolongée, la décomposition était très-incomplète. L'emploi de la potasse à la place de l'oxyde de mercure, n'a pas donné un résultat plus favorable.

La décomposition se fait au contraire très-facilement au moyen de l'ammoniaque; tout le fer du ferrocyanure d'argent se précipite à l'état d'oxyde de fer, tandis que le liquide renferme du cyanure d'argent et du cyanure d'ammonium. L'équation suivante explique la réaction.

$$(CAz)^6FeAg^4 + 2AzH^3 + H^2O = FeO + 4Ag(CAz) + 2AzH^4(CAz).$$

Ce fait a quelque importance pour l'analyse qualitative; on indique comme un des caractères du ferrocyanure d'argent son insolubilité dans l'ammoniaque; mais en employant des solutions tièdes, ou en laissant pendant quelque temps l'ammoniaque en contact avec le ferrocyanure, une partie de ce dernier est décomposée et le liquide donne un précipité par l'addition d'acide nitrique, ce qui peut donner facilement lieu à des erreurs.

Le nitrate d'argent ammoniacal décompose également le ferrocyanure d'argent, et dans ce cas tout le cyanogène se trouve à l'état de cyanure d'argent dans la liqueur, qui peut être précipitée complétement par l'addition d'acide nitrique. Le ferrocyanure de potassium, le ferricyanure de potassium, le bleu de Prusse, etc., subissent la même décomposition.

Comme cette décomposition se fait facilement et comme le cyanure

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 381.

d'argent ne s'altère pas sous l'influence de l'ammoniaque, on peut employer cette réaction pour le dosage du cyanogène; il convient d'opérer en vase clos. On chauffe pendant 4 à 5 heures à 100°. Après le refroidissement on trouve dans le tube une magnifique cristallisation de la combinaison du cyanure d'argent avec l'ammoniaque. On verse le contenu du tube dans une capsule, on chauffe pour dissoudre les cristaux, on filtre pour séparer les oxydes produits dans la réaction et on lave le résidu à l'ammoniaque. La liqueur filtrée est étendue d'eau et traitée par l'acide azotique; le cyanure d'argent se précipite et est pesé à l'état d'argent métallique. Dans le liquide qui surnage le cyanure d'argent on peut doser les oxydes métalliques solubles.

Dans le cas des ferrocyanures, l'oxyde de fer déposé renferme toujours de l'argent métallique, formé par la réduction de l'oxyde d'argent par le protoxyde de fer:

$$(CAz)^6FeK^4 + 3Ag^2O + 2H^2O = 6Ag(CAz) + 4KHO + FeO \text{ et}$$
$$2FeO + Ag^2O = Fe^2O^3 + Ag^2.$$

Le ferrocyanure de cuivre ne peut être analysé d'après cette méthode; une partie du cyanogène paraît être mise en liberté.

Sur un nouveau mode de formation des nitroprussiates, par M. G. STAEDELER (1).

Le précipité jaune orange que l'on obtient en ajoutant, à l'abri de l'air, du cyanure de potassium à un sel ferreux est d'autant plus riche en fer et plus pauvre en potassium que le sel ferreux a été maintenu en plus grand excès; M. Fresenius en a conclu que c'est du cyanure de fer souillé par plus ou moins de cyanure de potassium entraîné. Pensant que ce précipité renferme une combinaison définie de cyanure de potassium et de cyanure de fer, l'auteur a déterminé la quantité de cyanure nécessaire pour précipiter une quantité déterminée de sel ferreux. Il arrive à ce résultat que la décomposition a lieu suivant l'équation:

$$2FeSO^4 + 5KCy = 2K^2SO^4 + Fe^2KCy^5.$$

Pour vérifier la formule Fe^2KCy^5 l'auteur a cherché à transformer le précipité orange en nitroprussiate par l'action de l'azotite de potassium, d'après l'équation:

$$Fe^2KCy^5 + AzOOK = FeO + FeK^2(AzO)Cy^5.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 1. Juillet 1869. — *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 558.

La réaction a lieu, en effet, avec facilité, seulement il se dégage de l'ammoniaque et il se précipite de l'oxyde ferrique, ce qui tient à l'action secondaire de l'oxyde ferreux sur le nitrite de potassium. La liqueur filtrée fournit par l'évaporation des cristaux de nitroprussiate de potasse. Lorsqu'on agite une solution alcaline de nitroprussiate avec un sel ferreux, tout le fer de ce dernier se sépare à l'état d'oxyde ferrique. Le précipité orange, traité par la potasse bouillante, se décompose comme l'a montré M. Fresenius, en donnant de l'hydrate ferreux et du ferrocyanure de potassium.

Pour préparer les nitroprussiates à l'aide du précipité orange, il est avantageux de laisser d'abord celui-ci s'oxyder lentement à l'air.

La formule FeH^2Cy^5AzO trouvée par Playfair et admise par Gerhardt pour les nitroprussiates, a été combattue par Hadow et Weith. Hadow admet que ces sels renferment de l'acide nitreux et non le radical AzO. L'auteur maintient la première formule et montre que la formation des nitroprussiates par l'action de l'acide nitrique sur le ferrocyanure de potassium s'explique facilement par les deux équations :

$$\underset{\text{Acide ferrocyanhydrique.}}{FeCy^6H^4} + AzO.OH = H^2O + AzO + \underset{\text{Acide ferricyanhydrique.}}{FeCy^6H^3}$$

$$\underset{\text{Acide ferricyanhydrique.}}{FeCy^6H^3} + AzO.OH = H^2O + Cy + \underset{\text{Acide nitroprussianhydrique.}}{Fe(AzO)Cy^5H^2}.$$

L'acide nitreux lui-même se forme par l'action réductrice du ferrocyanure sur l'acide nitrique.

L'auteur combat également la formule $\left.\begin{matrix}FeCy^6\\(AzO)^5FeNa^{12}\end{matrix}\right\}$ assignée par M. Weith aux nitroprussiates; nous devons renvoyer pour cette discussion au mémoire original.

L'action oxydante des nitroprussiates en solution alcaline est très-marquée; on a vu son action sur les sels ferreux.

Playfair fait dériver les nitroprussiates d'un acide superferricyanhydrique $FeCy^6H^2$ dans lequel 1 atome Cy est remplacé par AzO. M. Preuss a montré la formation du ferricyanure de potassium par l'action de l'iode sur le ferrocyanure. L'auteur fait voir que si l'on chauffe de l'iode avec du ferricyanure, il disparaît, et que l'on obtient une solution d'un brun-vert qui, par l'addition d'alcool, laisse déposer un sel cristallin très-soluble dans l'eau, et dont la solution alcaline se comporte comme une solution alcaline de nitroprussiate. L'auteur suppose que dans cette réaction il se forme un superferricyannure :

$$FeCy^6K^2 + I = KI + FeCy^6K^2.$$

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur l'analyse des chloraurates et chloroplatinates organiques, par M. C. SCHEIBLER (1).

La méthode que recommande l'auteur consiste à décomposer le sel d'or ou de platine, dissous ou en suspension dans l'eau, par du magnésium métallique, en opérant à chaud si le sel est peu soluble et en acidulant la liqueur par un acide autre que l'acide chlorhydrique si l'on veut aussi doser le chlore. Le magnésium se dissout avec dégagement d'hydrogène et l'or ou le platine se précipitent à l'état métallique. On recueille ce dépôt sur un filtre et on le lave à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique, en ayant soin de ne pas mêler ces dernières eaux de lavage aux premières. On incinère ensuite le filtre et l'on pèse le métal calciné.

Sur la non-précipitation du manganèse par le sulfure d'ammonium en présence de quelques sels ammoniacaux organiques, par M. HOW (2).

Lorsqu'à une solution de chlorure manganeux on ajoute beaucoup d'acide oxalique, puis, immédiatement après, un excès d'ammoniaque et du sulfure d'ammonium, il ne se précipite pas de sulfure de manganèse, mais il se sépare après quelque temps des aiguilles d'oxalate de manganèse. Si l'on ajoute successivement, à du chlorure manganeux, du chlorure d'ammonium, de l'oxalate d'ammonium et du sulfure d'ammonium, il se précipite, après quelque temps, un mélange de sulfure et d'oxalate de manganèse. Si l'on dissout de l'oxalate de manganèse dans l'acide chlorhydrique et que l'on ajoute successivement à cette solution de l'acide oxalique, de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium, il ne se sépare pas de sulfure de manganèse, mais un sel cristallisé, probablement le sel double signalé par Gerhardt. Les acides tartrique et citrique se comportent d'une manière analogue. Tous les autres métaux du groupe analytique du manganèse sont, dans ces circonstances, précipités à l'état de sulfures.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 295.
(2) *Chemical. News*, t, XIX, p. 137.

Dosage du carbone total dans le fer, par M. Arth. H. ELLIOT (1).

On chauffe doucement, pendant 10 minutes, un essai (2 à 2,5gr) de fer pulvérisé avec 50cc d'une solution de sulfate de cuivre (1 partie de sel pour 5 parties d'eau); le fer se dissout et il se sépare du cuivre et du charbon. Le sulfate de cuivre doit être préféré au chlorure, puisqu'il ne contient jamais d'acide libre, ce qui pourrait donner lieu à une perte de carbone, par suite de la formation d'hydrogène carboné. On ajoute ensuite 20cc d'une solution de chlorure cuivrique (1 partie de sel pour 2 parties d'eau) et l'on chauffe vers le point d'ébullition jusqu'à redissolution complète du cuivre. On recueille le charbon sur un petit entonnoir fermé par des fragments de verre et de l'amiante calcinée, et on le lave à l'eau bouillante. Pour transformer le carbone en acide carbonique, on introduit le contenu de l'entonnoir dans un petit ballon muni d'un tube à entonnoir et d'un tube à dégagement, avec très-peu d'eau; on y introduit alors 3 grammes d'acide chromique, et l'on met le ballon en communication avec des tubes desséchants, un tube à chaux sodée, pesé d'avance, pour retenir l'acide carbonique sec, et un dernier tube desséchant, puis on verse par l'entonnoir 30cc d'acide sulfurique et l'on chauffe doucement jusqu'à l'ébullition. Après 1 minute environ d'ébullition, on balaye l'atmosphère de l'appareil par un courant d'air privé d'acide carbonique et l'on repèse le tube à acide carbonique.

Recherche de l'acide phosphorique des sols arables engagé dans des combinaisons inattaquables par l'eau régale, par M. P. de GASPARIN (2).

La méthode employée par l'auteur est la modification d'un procédé imaginé par Berzelius pour l'analyse du phosphate d'alumine.

Un échantillon de 10gr du sol est attaqué par l'acide chlorhydrique dilué au cinquième tant qu'il y a effervescence, puis mis en digestion au bain-marie jusqu'à siccité, avec 60gr d'eau régale composée de 15gr d'acide azotique et de 45gr d'acide chlorhydrique. La matière desséchée, arrosée d'un peu d'acide chlorhydrique dilué, est maintenue une demi-heure au bain-marie, puis étendue brusquement d'eau froide. Elle est alors jetée sur un filtre et lavée à l'eau bouillante.

(1) *Journal of Chemical Society*, t. VII, p. 182.
(2) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1176.

La matière desséchée, calcinée et porphyrisée, est mêlée avec la quantité de carbonate de soude produite par la calcination de trois fois le poids du résidu en bicarbonate de soude parfaitement purifié par des cristallisations successives. Le mélange, aussi exact que possible, est tassé dans un petit creuset de platine et chauffé au rouge, pendant une demi-heure. Le résultat de la calcination est délayé dans l'eau distillée, et mis en digestion pendant quarante-huit heures avec un grand excès de sesquicarbonate d'ammoniaque. Après ce délai, le contenu de la capsule est jeté sur un filtre et lavé à l'eau froide. Le liquide recueilli est rapproché par l'ébullition et débarrassé du sesquicarbonate d'ammoniaque en excès. On verse alors dans la solution un mélange de 1 p. de sulfate de magnésie, de 1 p. de chlorhydrate d'ammoniaque, de 4 p. d'ammoniaque et de 8 p. d'eau distillée. Il se produit alors nécessairement un précipité magnésien, abondant et assez complexe, qui contient ou peut contenir de l'hydrocarbonate de magnésie, du carbonate double de magnésie et d'ammoniaque, du phosphate tribasique de magnésie, enfin du phosphate ammoniaco-magnésien et parfois des traces de silice et d'alumine. Dans tous les cas cette masse magnésienne contient tout l'acide phosphorique. On la reprend par l'acide chlorhydrique très-dilué : elle se dissout facilement en entier, sauf les traces de silice et d'alumine qu'on sépare alors aisément.

On ajoute à la solution chlorhydrique exactement la même quantité d'acide employée pour l'opérer, et on sursature d'ammoniaque caustique. Au bout de quatre heures de digestion à froid, le phosphate ammoniaco-magnésien est entièrement précipité ; on le recueille sur un filtre, et on le lave à l'ammoniaque caustique : il donne par la calcination du métaphosphate de magnésie chimiquement pur.

L'auteur a, par ce moyen, constaté la présence de quantités notables d'acide phosphorique inattaquable dans des sables granitiques très-maigres, dans les alluvions de la Durance, dans le diluvium siliceux du littoral méditerranéen, dans les argiles marneuses de la vallée de l'Arve. Ainsi, les aliments fixes des végétaux, la silice, la magnésie, le fer, l'acide phosphorique et la potasse existent dans les roches dont les débris ont constitué le sol et sont fournis à la longue par la décomposition lente de leurs fragments. La chaux seule manque souvent d'une façon complète.

Séparation de l'acide malique des autres acides, par M. C. T. BARFOED (1).

L'auteur recommande les réactions suivantes pour reconnaître l'acide malique :

1° On évapore à sec la solution de l'acide libre, on sèche à 100°, puis on chauffe au bain de sable, à 160-170°, jusqu'à ce que le sublimé qui se forme cesse d'augmenter; l'acide maléique ou fumarique ainsi obtenu est facile à caractériser.

2° Le malate de chaux qui se précipite lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution d'acide malique additionnée de chlorure de calcium, se contracte lorsqu'on chauffe la liqueur, et, après le refroidissement, se réduit facilement en poudre. Comme cette liqueur produit des soubresauts lorsqu'on la chauffe, il vaut mieux décanter l'alcool, redissoudre le précipité dans l'eau, faire bouillir la solution, puis y ajouter de l'alcool; le malate de chaux se sépare alors immédiatement et devient cristallin par le refroidissement;

3° On neutralise la solution par la magnésie, et l'on précipite la liqueur filtrée par l'alcool; ce précipité se comporte comme le malate de chaux sous l'influence de la chaleur.

On retrouve l'acide malique à côté des acides oxalique et tartrique, en précipitant ceux-ci par le chlorure de calcium, filtrant après quelque temps de repos, et précipitant la liqueur filtrée par l'alcool. On redissout ce malate de chaux dans l'eau, on le transforme en sel de plomb qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré, et on caractérise ensuite l'acide malique libre par une des méthodes ci-dessus.

Pour séparer l'acide malique de l'acide citrique, l'auteur se base sur ce fait que le citrate de chaux est plus facilement précipité par l'alcool que le malate. On précipite d'abord la majeure partie de l'acide citrique par le chlorure de calcium, à chaud, puis on n'ajoute que peu d'alcool à la liqueur filtrée, pour précipiter le reste du citrate, enfin on précipite le malate par une plus grande quantité d'alcool.

Si l'on a en solution les acides oxalique, tartrique, citrique et malique, le mieux est de les transformer en sels ammoniacaux et d'ajouter 8 à 9 volumes d'alcool. Le malate d'ammoniaque reste seul dissous.

L'acide tannique peut être séparé soit par l'action d'une peau, soit en précipitant la solution légèrement ammoniacale par du chlorure

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 403 (1868).

de calcium. L'acide gallique se sépare par le chlorure de calcium, ajouté à la solution rendue ammoniacale, en agitant avec de l'air qu'on renouvelle souvent. La liqueur filtrée du précipité noir est alors acidulée d'acide chlorhydrique, le reste de l'acide gallique détruit par de l'eau de chlore, et l'acide malique précipité comme dans les autres cas.

Quand une solution renferme de l'acide succinique et de l'acide malique libre, on peut immédiatement précipiter ce dernier par l'acétate de plomb. Mais si ces acides existent à l'état de sels solubles, ils sont tous deux précipités; on dissout alors les sels de plomb dans de l'acétate d'ammoniaque, et l'on ajoute à la solution le double de son volume d'alcool qui ne précipite que le malate de plomb; on lave ce dernier avec un mélange de 2 vol. d'alcool et de 1 vol. d'eau, et on le caractérise alors facilement.

Les acides benzoïque, acétique et formique restent en solution lorsqu'on précipite l'acide malique par le chlorure de calcium et l'alcool; mais il ne faut pas ajouter plus de 1 à 2 volumes d'alcool, sans quoi l'acide formique se précipite avec l'acide malique.

Dosage de l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux, par M. F. MARTENSON (1).

Le tartrate neutre de chaux se dissout dans 2388 parties d'eau froide, et est à peu près insoluble dans l'alcool à 85 centièmes; mais il est assez soluble dans les solutions de sel ammoniac et de chlorure de calcium.

Pour doser l'acide tartrique dans un sel, on sèche celui-ci à 100°, on le dissout dans un peu d'eau, dans une capsule bien nette, et l'on y ajoute une solution neutre de chlorure de calcium et quelques gouttes d'eau de chaux, en évitant d'employer en excès de ces réactifs; on remue sans toucher les parois et on laisse reposer quelques heures. On décante ensuite le liquide sur un filtre, puis on délaye le dépôt dans un peu d'alcool et on l'ajoute sur le même filtre; après un lavage à l'alcool, on sèche le filtre à 100° et on pèse. Le précipité renferme

$$C^8H^4O^{10},2CaO+8HO \quad (C=6,\ O=8,\ \text{etc.}).$$

(1) *Pharmaceut. Zeitschrift für Russland*, 1869, p. 23.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les chlorures de carbone, par M. H. KOLBE (1).

Le chlorure C^2Cl^4 s'unissant directement à Cl^2 ou Br^2, il était à prévoir qu'il s'unirait également à $(AzO^2)^2$. Cette combinaison se forme, en effet, lorsqu'on chauffe à 110-130°, en tubes scellés, le chlorure C^2Cl^4 avec du peroxyde d'azote liquide. Le rendement n'est pas très-considérable parce qu'il se forme en abondance du gaz phosgène qui sort violemment lorsqu'on ouvre les tubes.

Le dinitro-chlorure de carbone $C^2Cl^4(AzO^2)^2$ est une combinaison solide, ressemblant beaucoup au sesquichlorure de carbone et possédant une forte odeur de chloropicrine. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant. On ne peut pas le fondre; à 140° il se décompose en peroxyde d'azote et chlorure C^2Cl^4. Desséché, il s'agglutine et ne peut pas être pulvérisé. On peut le distiller avec la vapeur d'eau. La potasse aqueuse bouillante ne l'altère pas. Il est probable que les agents réducteurs le transforment en une diamine.

L'auteur a obtenu le chlorure C^2Cl^4 en réduisant le sesquichlorure par la limaille de fer et l'acide acétique. M. Geuther avait employé le zinc et l'acide sulfurique; dans cette réaction il se forme, comme l'a fait voir M. Fischer, une certaine quantité du composé C^2HCl^3, le trichloréthylène, liquide volatil au-dessous de 100°.

Action de l'iode sur l'acétate d'argent, par M. C. RIENBAUM (2).

Lorsqu'on chauffe doucement un mélange d'acétate d'argent et d'iode, on obtient beaucoup d'acide carbonique, un gaz ayant l'odeur de l'éthylène et brûlant avec une flamme peu éclairante, et un liquide d'où l'on peut séparer, par distillation fractionnée, de l'acide acétique et de l'acétate de méthyle ; le gaz est un mélange d'acétylène et d'hydrogène. Cette décomposition paraît être multiple; une réaction donne lieu à de l'éther méthylique, l'autre à de l'acide acétique :

$$2CH^3COOAg + I^2 = CH^3COOCH^3 + CO^2 + 2AgI.$$

Comme il y a toujours de l'iode libre, même quand on ne l'emploie

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 430. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 326.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 452.

pas en excès, l'auteur pense qu'il se forme momentanément de l'acétate d'iode (Schutzenberger) qui fournit immédiatement de l'acétate de méthyle, de l'acide carbonique et de l'iode. La seconde réaction peut se représenter par l'équation :

$$4AgC^2H^3O^2 + 2I^2 = 2C^2H^4O^2 + 2CO^2 + C^2H^2 + H^2 + 4AgI.$$

En présence de l'eau, la réaction de l'iode sur l'acétate d'argent a lieu suivant l'équation :

$$6C^2H^3O^2Ag + 6I + 3H^2O = 5AgI + IO^3Ag + 6C^2H^4O^2.$$

Sur les isomères des éthers sulfocyaniques correspondant à l'essence de moutarde, et sur les produits de désulfuration de la sulfocarbanilide,
par **M. A. W. HOFMANN** (1).

L'auteur a fait connaître précédemment les composés qui se forment par l'action des sels métalliques sur les sulfocarbamates, tels que l'éthylsulfocarbamate d'éthylamine (2). On arrive encore au même résultat en ajoutant de la teinture d'iode à la solution alcoolique du sulfocarbamate; l'iode se décolore et il se dépose du soufre. La réaction terminée, ce qui se reconnaît à l'absence d'iode libre, on distille. Par l'addition d'eau à la liqueur alcoolique distillée, l'essence de moutarde éthylée se précipite dans le cas où c'est cette dernière que l'on prépare; le résidu de la distillation renferme de l'iodhydrate d'éthylamine, de l'acide iodhydrique et du soufre.

$$\left.\begin{matrix}(CS)''(C^2H^5)Az.H\\(C^2H^5)H^2Az.H\end{matrix}\right\}S + I^2 = (CS)''(C^2H^5)Az + (C^2H^5)H^2Az.HI + HI + S.$$

La réaction a lieu de même lorsqu'on ajoute de l'iode à la solution alcoolique d'une sulfocarbamide aromatique, de diphénylsulfocarbamide (sulfocarbanilide), par exemple. Si, après la séparation du soufre et la distillation de l'alcool, on distille le résidu avec de la vapeur d'eau, il passe une grande quantité d'essence phénylique avec l'eau; le résidu, filtré bouillant, pour séparer une résine, laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'un iodhydrate dont la base, séparée par un alcali, forme une masse emplastique qui cristallise peu à peu. Cette base cristallise dans l'alcool en belles aiguilles qui renferment, d'après l'analyse du chloroplatinate, $C^{19}H^{17}Az^3$. Voici la réaction qui lui donne naissance :

(1) *Deutsche chemiche Gesellschaft* (1869), p. 452, 455.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. XII, p. 362.

$$\underset{\text{Diphénylsulfo-carbamide.}}{2C^{13}H^{12}Az^2S} + I^2 = \underset{\text{Ess. de moutarde phénylique.}}{C^7H^5AzS} + \underset{\text{Base.}}{C^{19}H^{17}Az^3} + 2HI + S.$$

Cette nouvelle base possède la composition de la *carbotriphényltriamine*, qui prend naissance par l'action du perchlorure de carbone sur l'aniline. Mais ces deux bases n'ont de commun que la composition. La nouvelle base est au contraire identique avec le composé décrit par MM. Merz et Weith sous le nom de *tricarbhexanilide* (1), qui s'obtient par la désulfuration de la diphénylsulfocarbamide ou sulfocarbanilide, et à laquelle ces auteurs attribuent la formule $C^{39}H^{36}Az^6$. Après avoir montré que les caractères de ces composés sont les mêmes, l'auteur établit que les analyses de la tricarbhexanilide conduisent aussi bien à la formule $C^{19}H^{17}Az^3$ (2). Dans la réaction de l'iode sur la diphénylsulfocarbamide, il devrait se produire, indépendamment de l'essence phénylique, de l'aniline ; or celle-ci disparaît par suite d'une réaction sur une autre molécule de diphénylsulfocarbamide. En effet, le composé $C^{19}H^{17}Az^3$ se produit seul lorsqu'on fait agir l'iode sur un mélange d'aniline et de diphénylsulfocarbamide :

$$C^{13}H^{12}Az^2S + C^6H^7Az + I^2 = C^{19}H^{17}Az^3 + 2HI + S$$

ou même par la réaction directe de l'aniline sur cette dernière :

$$C^{13}H^{12}Az^2S + C^6H^7Az = C^{19}H^{17}Az^3 + H^2S.$$

Enfin la nouvelle triamine se prépare très-facilement en ajoutant de l'oxyde de plomb ou de mercure à une solution alcoolique de molécules égales d'aniline et de phénylurée sulfurée ; la liqueur filtrée fournit la nouvelle base lorsqu'on y ajoute de l'eau. Les décompositions de la tricarbhexanilide prouvent également en faveur de la formule de l'auteur. Ainsi l'acide sulfurique la transforme en acide sulfanilique : avec la formule de MM. Merz et Weith, cette tranformation doit être accompagnée d'un dégagement d'oxyde de carbone, tandis qu'avec la nouvelle formule, il ne doit se produire que de l'acide carbonique. Dans le fait, il ne se forme pas trace d'oxyde de carbone dans cette réaction, tandis qu'il se dégage régulièrement de l'acide carbonique :

$$C^{39}H^{36}Az^6 + 6H^2SO^4 = 6C^6H^7Az.SO^3 + 3H^2O + 3CO$$
$$C^{19}H^{17}Az^3 + 3H^2SO^4 = 3C^6H^7Az.SO^3 + H^2O + CO^2$$

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 63. *Voy.* aussi le mémoire suivant de MM. Merz et Weith.

(2) Dans le travail que nous publions plus loin, MM. Merz et Weith arrivent au même résultat et ils considèrent le composé $C^{19}H^{17}A^3$ comme de la triphénylguanidine.

Dans la nouvelle manière d'envisager cette base, sa formation par la sulfocarbanilide en présence du cuivre ne doit être attribuée qu'à une destruction, et. dans le fait, l'action de la chaleur seule sur la sulfocarbanilide suffit pour lui donner naissance, en même temps qu'à de l'aniline et de l'essence de moutarde phénylée qui se recombinent dans le récipient pour reproduire de la sulfocarbanilide.

En désulfurant la diphénylurée sulfurée par l'oxyde de plomb, en présence de la toluidine, au lieu de l'aniline, on obtient une base cristallisable en belles aiguilles incolores, qui possède la composition de la rosaniline :

$$C^{20}H^{19}Az^3 = \left.\begin{matrix} C^{IV} \\ 2C^6H^5 \\ C^7H^7 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^3.$$

La *tricarbhexatoluide* doit de même être envisagée comme une triamine tritolylique.

L'auteur se propose d'étendre ses recherches aux urées sulfurées, éthyliques, allyliques, etc.

Comme appendice, l'auteur mentionne encore l'action de l'oxyde de plomb sur la diphénylsulfocarbamide en présence de l'ammoniaque alcoolique. Il se forme ainsi une base cristallisée en belles aiguilles aplaties possédant la composition de la *mélaniline* :

$$C^{13}H^{13}Az^3 = \left.\begin{matrix} C^{VI} \\ 2C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^3.$$

Cette réaction donne le moyen de remplacer le soufre par le résidu (AzH) :

$$C^{13}H^{12}Az^2(S) + H^2(HAz) = C^{13}H^{12}Az^2(HAz) + H^2S.$$

L'auteur a déjà réalisé autrefois la substitution inverse, en faisant agir le sulfure de carbone sur la mélaniline :

$$C^{13}H^{12}Az^2(HAz) + CS(S) = C^{13}H^{12}Az^2(S) + CSHAz.$$

Action de l'acide sulfurique sur les carbures d'hydrogène bichlorés, par M. A. OPPENHEIM (1).

L'acide sulfurique ne réagit ni à la température ordinaire ni à 100° sur le bichlorure d'éthylène; mais à 130° la masse se carbonise. Le chlorure d'éthylidène, isomère du chlorure d'éthylène, subit la même décomposition déjà au bain-marie.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 212.

Le méthylchloracétol $C^3H^6Cl^2$ de M. Friedel se détruit également à 130° sous l'influence de l'acide sulfurique; à 100° les deux corps ne réagissent pas. Ce fait est d'autant plus remarquable que d'un côté le méthylchloracétol cède facilement de l'acide chlorhydrique et forme du propylène chloré C^3H^5Cl, et que d'un autre côté ce dernier donne naissance, d'après l'auteur, à un acide sulfoconjugué $C^3H^5(SO^4H)$ (1).

En mélangeant du chlorotoluol (chlorobenzol) $C^6H^5.CHCl^2$ (1 mol.) avec de l'acide sulfurique (2 mol.), on observe un abondant dégagement d'acide chlorhydrique sans que le liquide se colore. Pour terminer la réaction on chauffe à 50° et on verse le produit sirupeux dans de l'eau. Il se sépare un liquide léger, d'un point d'ébullition constant de 179°, se combinant au bisulfite de sodium, et se transformant facilement en acide benzoïque. Ce liquide, qui est de l'hydrure de benzoyle, a pris naissance en vertu des équations suivantes :

$$C^6H^5.CHCl^2 + 2SO^4H^2 = 2HCl + C^6H^5.CH(SO^4H)^2 \text{ et}$$
$$C^6H^5.CH(SO^4H)^2 + H^2O = 2SO^4H^2 + C^6H^5.CHO.$$

Le chlorure d'allyle C^3H^5Cl se combine directement avec l'acide sulfurique (*loc. cit.*); le chlorure d'allyle chloré $C^3H^4Cl^2$, au contraire, qui se forme par l'action de la potasse sur le trichlorure d'allyle $C^3H^5Cl^3$, et sur lequel l'auteur veut revenir, n'est pas attaqué par l'acide sulfurique froid ; à 130° on observe une destruction complète.

Les chlorures supérieurs, le chloroforme, le trichlorure d'allyle, et les chlorures de carbone C^2Cl^4 et C^2Cl^6, n'ont pas non plus donné les réactions attendues.

Sur la constitution des composés se rattachant à l'acide pyromucique, par M. H. LIMPRICHT (2).

L'auteur déduit d'un carbure d'hydrogène C^4H^4 les formules de constitution du pyrrol, de l'acide carbopyrrolique, de la carbopyrrolamide, du furfurol, de l'acide pyromucique et de plusieurs autres substances. Cet hydrogène carboné serait le diacétylène et on peut écrire sa formule

$$\begin{array}{ccccc} H & - & C & = & C & - & H \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & = & C & - & H \end{array}$$

Comme les recherches que l'auteur a entreprises, pour vérifier ces vues théoriques, ne sont pas encore terminées, nous nous contentons de renvoyer pour les détails au mémoire original.

(1) *Bulletin de la Soc. chimique* [2], t. x, p. 128 (1868).
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 211.

Sur les acides dicarbonés du soufre, par M. V. MEYER (1).

L'oxygène et le soufre peuvent former les acides dicarbonés :

$$\begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ O \\ | \\ CO.OH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ S \\ | \\ CO.OH. \end{array}$$

L'auteur a préparé l'éther du dernier acide, en faisant réagir de l'éther chloroxycarbonique sur une solution alcoolique de sulfure de sodium.

$$Na^2S + 2\left(\begin{matrix} Cl \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}\right) = 2NaCl + \begin{array}{c} COOC^2H^5 \\ | \\ S \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

La réaction se passe en deux phases; dans la première il y a probablement formation du sel $CO\begin{matrix} SNa \\ OC^2H^5 \end{matrix}$ qui se décompose sous l'influence d'une autre portion d'éther chloroxycarbonique en donnant naissance à l'éther de l'*acide dicarbothionique*. Cet éther se sépare en ajoutant de l'eau au produit de la réaction; il forme une huile incolore d'une odeur caractéristique extrêmement forte. Il bout vers 180° avec une légère décomposition.

L'auteur n'a pu préparer des sels de l'acide dicarbothionique. La potasse ou la baryte décomposent l'éther de cet acide en acide carbonique, qui s'unit à la base, et en sulfure d'éthyle, d'après l'équation :

$$S\left\{\begin{matrix} COOC^2H^5 \\ COOC^2H^5 \end{matrix}\right. = 2CO^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}S.$$

Synthèse de l'acide lactique anhydre, par M. N. von der BRÜGGEN (2).

L'auteur a obtenu l'acide lactique anhydre de M. Pelouze par l'action de l'acide bromopropionique sur le lactate de potassium; ce corps prend naissance en vertu de l'équation :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OK \end{array} + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CO.OH \end{array} = KBr + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.O \end{array} - \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ | \\ CO.OH. \end{array}$$

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 297.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 338.

On chauffe le mélange dans un ballon de 100° à 120°, et on l'épuise après la réaction par l'éther. Celui-ci laisse par l'évaporation un résidu brun visqueux, soluble dans l'alcool et précipitable de cette solution par l'eau; le liquide aqueux n'est acide qu'après quelque temps. Ces faits font présumer la présence de l'acide lactique anhydre.

Pour en donner une preuve certaine, l'auteur a fait réagir l'ammoniaque gazeuse sur la solution éthérée du produit visqueux de la réaction. — La solution se troublait bientôt et déposait un corps jaune, sirupeux, au fond du vase, tandis que l'éther tenait en dissolution de la lactamide, qui restait par l'évaporation sous forme d'une masse cristalline feuilletée. Le corps sirupeux était du lactate d'ammoniaque; pour l'analyse on l'a transformé en lactate de zinc.

M. Wislicenus, qui a étudié la réaction de l'ammoniaque sur l'acide lactique anhydre (1), a obtenu les mêmes produits.

D'après cette synthèse, on doit considérer l'acide lactique anhydre comme un dérivé éthéré de deux molécules d'acide lactique, dont une joue le rôle d'alcool et l'autre celui d'acide.

De la fermentation de l'alcool par les mycrozymas du foie, par M. A. BÉCHAMP (2).

L'auteur a montré précédemment que l'alcool fournit de l'acide caproïque en présence du *microzyma* de la craie. Les *microzyma* du foie qui ont quelque ressemblance avec ceux de la craie se comportent de la même façon; on obtient de l'acide caproïque et une certaine quantité des alcools supérieurs dont M. Béchamp avait signalé l'existence dans les produits de la fermentation de l'alcool par les *microzyma* de la craie.

Action de la potasse en fusion sur l'acide stéarolique, par M. S. MARASSE (3).

Les acides de la série acrylique se séparent sous l'influence de la potasse en deux acides saturés plus simples, et cette séparation se fait à l'endroit où il y a une double liaison de deux atomes de carbone, ou en d'autres termes, à l'endroit où il y a un atome de carbone non saturé. L'acide méthylacrylique, par exemple, se scinde en acide propionique et en acide carbonique, d'après l'équation :

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. IV, p. 275 (1865).
(2) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1567.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 359.

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ C - CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array} + 3KHO = \begin{array}{l} CH^2 - CH^3 \\ | \\ CO.OK \end{array} + CO^3K^2 + H^4,$$

et l'acide méthylcrotonique fournit les acides propionique et acétique :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ C - CH^3 \\ | \\ COOH \end{array} + 2KHO = \begin{array}{l} CH^2 - CH^3 \\ | \\ CO.OK \end{array} + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OK \end{array} + H^2.$$

D'après une équation tout à fait analogue, l'acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$ se décompose en acide palmitique et acide acétique.

L'auteur a fondu l'acide stéarolique $C^{18}H^{32}O^2$, acide qui dérive de l'acide oléique monobromé par soustraction de HBr, avec un excès de potasse à une température aussi élevée que le comporte la matière organique sans se détruire complétement ; après dissolution de la masse fondue dans l'eau et après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique, il a obtenu un acide solide. Cet acide se purifie facilement par cristallisation dans l'alcool ; il fond de 53°,5 à 54° et présente la composition $C^{14}H^{28}O^2$, qui est celle de l'acide myristique. Le point de fusion de ce dernier acide est situé, d'après M. Playfair, vers 54°,8.

Si on fait agir la potasse à une température moins élevée et si on arrête l'opération dès qu'on observe un dégagement gazeux, on obtient un acide oléagineux d'une couleur brune. Il est très-facile de purifier cet acide par distillation au moyen de la vapeur d'eau surchauffée. Il fond à 21° pour se solidifier à 17° ; sa composition est exprimée par la formule $C^{16}H^{30}O^2$.

L'acide hypogéique possède la même composition, mais il fond à 28°.

D'après ces faits, l'acide stéarolique paraît renfermer deux atomes de carbone incomplétement saturés, ou deux fois le groupe C = C.

L'auteur continue ces recherches.

Sur l'orthonitrodichlorophénol et sur un isomère du dichlorophénol, par M. O. SEIFART (1).

L'orthonitrophénol, fondu sous l'eau, ayant été saturé par du chlore, et le produit brut transformé en sel barytique, ce dernier, purifié par cristallisation, fut de nouveau décomposé par l'acide chlorhydrique ;

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 449.

il se sépara ainsi une huile cristallisable constituant l'*orthonitrodichlorophénol* $C^6H^2Cl^2AzO^2.OH$. Ce composé cristallise dans l'éther en longs prismes rhomboïdaux jaunâtres; le chloroforme l'abandonne en aiguilles incolores, aplaties et brillantes. Il a une odeur phénique, ne distille pas avec la vapeur d'eau et ne se sublime que difficilement. Il fond à 125°, mais non sans décomposition.

Sel ammoniacal $C^6H^2Cl^2AzO^2.OAzH^4 + H^2O$. Longues aiguilles jaunes et brillantes, peu solubles dans l'eau froide.

Sel de sodium $C^6H^2Cl^2AzO^2.ONa + 5H^2O$. Aiguilles jaunes, brillantes, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel de baryum $(C^6H^2Cl^2AzO^2.O)^2Ba + 4H^2O$. Prismes brun-rouge brillants, ou aiguilles aplaties d'un rouge clair. Peu soluble dans l'eau froide.

Le *sel de calcium* renferme $9H^2O$, il est soluble dans l'eau et se dépose en aiguilles ou lamelles d'un jaune d'or.

Sel de magnésium $(C^6H^2Cl^2AzO^2.O)^2Mg + 10H^2O$. Aiguilles jaunes, groupées en étoiles, très-solubles dans l'eau.

Sel d'argent $C^6H^2Cl^2AzO^2.OAg$. Aiguilles feutrées blanches, altérables à la lumière et peu solubles.

Sel de plomb $(C^6H^2Cl^2AzO^2.O)^2Pb + 4\ 1/2\ H^2O$. Lamelles jaunes, mates, peu solubles et perdant facilement leur eau.

Le *sel de cuivre* forme des aiguilles vert sale, décomposables déjà au-dessous de 100°.

L'*éther éthylique* obtenu par le sel d'argent et l'iodure d'éthyle, est un composé incolore, ressemblant au phénol, fusible à 135°.

Orthoamidodichlorophénol. Obtenu par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'orthonitrodichlorophénol; cristallise dans l'eau en lamelles striées incolores, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 165-166° et sublimables.

Le *sulfate d'orthoamidodichlorophénol* $(C^6H^2Cl^2AzH^2OH)^2H^2SO^4 + 3H^2O$ cristallise de sa solution aqueuse bouillante en longues aiguilles soyeuses. Peu soluble dans l'alcool bouillant, à peine soluble dans l'eau froide.

Le *chlorhydrate* $C^6H^2Cl^2AzH^2OH.HCl$ cristallise dans l'eau en fines aiguilles soyeuses; dans l'éther et dans l'alcool, en aiguilles blanches, courtes et plates. Ne fond pas au-dessous de 230° et se sublime en lamelles blanches.

Dichlorophénol $C^6H^3Cl^2OH$. Lorsqu'on traite par l'azotite de potassium un mélange froid du sulfate précédent et d'acide sulfurique étendu, il se sépare une poudre cristalline brunâtre qui est du sulfate de di-

azodichlorophénol qui, traité par la soude bouillante, puis distillé avec de l'acide sulfurique, fournit le dichlorophénol.

Ce dernier se sépare du produit distillé en aiguilles incolores ou à l'état d'une huile jaunâtre. Il est peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Son odeur est désagréable. Il fond à 65° et bout entre 218 et 220°.

Sur le chloronitrophénol,
par MM. A. FAUST et Em. SAAME (1).

Du phénol chloré, obtenu en faisant passer 200 grammes de chlore dans 500 grammes de phénol, fut ajouté peu à peu à 1000 grammes d'acide azotique de 1,4 de densité, étendu de 1500 grammes d'eau. Après quelques jours, on enleva le chloronitrophénol qui s'était déposé, on le transforma en sel de sodium qu'on décomposa de nouveau par un acide et qu'on distilla avec de l'eau.

Le *chloronitrophénol* $C^6H^4Cl(AzO^2)O$ cristallise en aiguilles dans l'alcool bouillant; le chloroforme le dépose en gros cristaux jaune clair, ayant la forme du sulfate de cuivre; il a une odeur de safran et fond entre 86-87°. Il se dissout facilement dans le chloroforme et dans l'éther, moins bien dans l'alcool, presque pas dans l'eau. Ses sels sont peu solubles dans l'eau et cristallisent bien.

Sel ammoniacal $C^6H^3Cl(AzO^2)O.AzH^4$; longues aiguilles oranges, distillables avec la vapeur d'eau.

Le *sel de sodium* forme des prismes rouges renfermant H^2O.

Le *sel de baryum* $(C^6H^3ClAzO^2O)^2Ba + 2H^2O$ cristallise en prismes courts et rouges.

Le *sel d'argent* $C^6H^3Cl(AzO^2)O.Ag$ est en aiguilles rouge brunâtre très-peu solubles dans l'eau.

L'*éther* $C^6H^3Cl(AzO^2)O.C^2H^5$ cristallise en aiguilles ou en lamelles jaunâtres fusibles à 61-62°, d'une odeur désagréable.

Chlorhydrate de chloramidophénol $C^6H^4Cl(AzH^2)O\ HCl$. Ce composé se sépare après refroidissement lorsqu'on réduit le chloronitrophénol par l'étain et l'acide chlorhydrique. Purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, il se présente en lamelles blanches.

Le *sulfate* cristallise en aiguilles groupées en étoiles.

Dichloronitrophénol $C^6H^3Cl^2(AzO^2)O$. Ce composé, déjà décrit par M. Fischer, cristallise dans le chloroforme en tables rhomboïdales fusibles à 121-122°. Son sel barytique $(C^6H^2Cl^2(AzO^2)O)^2Ba + 2H^2O$ est en aiguilles jaune-orange.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 450.

Les auteurs ont obtenu deux *chlorodinitrophénols*. La modification α s'obtient en traitant le chloronitrophénol par l'acide azotique fumant. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, dans le chloroforme en gros prismes monocliniques souvent maclés. Les cristaux, d'abord brillants, deviennent peu à peu mats. Ce composé a déjà été décrit par M. Dubois. Son dérivé barytique $(C^6H^2Cl(AzO^2)^2O)^2Ba + H^2O$ cristallise en longues aiguilles soyeuses, d'un jaune clair. Le *sel d'argent* est en longues aiguilles rouges irisées.

Le β-*chlorodinitrophénol* se prépare avec le résidu de la distillation du chloronitrophénol brut avec de l'eau. Pour l'obtenir, on épuise ce résidu par de l'ammoniaque étendue et chaude, et on décompose cette solution par l'acide chlorhydrique. Il se sépare une masse goudronneuse foncée qu'on introduit dans de l'acide azotique fumant; après avoir étendu d'eau la solution nitrique, on transforme en sel ammoniacal l'acide qui s'en est séparé, et après avoir purifié ce sel, on en sépare de nouveau l'acide.

Le β-chlorodinitrophénol cristallise dans l'eau bouillante et dans l'alcool faible en lamelles jaunâtres; le chloroforme l'abandonne en prismes hexagonaux fusibles à 111°. Il est plus soluble dans l'eau bouillante que son isomère.

Son *sel ammoniacal* $C^6H^2Cl(AzO^2)^2O.AzH^4 + H^2O$ cristallise en aiguilles jaunes. Le *sel de baryum* $(C^6H^2Cl(AzO^2)^2O)^2Ba + 9H^2O$ est en aiguilles courtes et jaunes devenant rouge brique en perdant leur eau. Le *sel d'argent* se sépare de sa solution aqueuse bouillante en fines aiguilles jaunes renfermant H^2O.

Les auteurs ne peuvent encore trancher la question de savoir si cette isomérie est due à la nature du chlorophénol ou à la position du groupe AzO^2; ils regardent la première hypothèse comme la plus probable.

Ils ont préparé les mêmes composés en partant du nitrophénol (fusible à 45°) et les ont trouvés identiques avec ceux qui dérivent du chlorophénol.

Sur l'acide benzilique, par M. A. BEYER [1].

Dans la formation de l'acide benzilique $C^{14}H^{12}O^3$ par l'action de la potasse alcoolique sur le benzile $C^{14}H^{10}O^2$, il se forme fréquemment de l'acide benzoïque, ou un mélange des deux acides; dans ce cas il se produit un composé cristallisé, fusible à 206°, dont l'étude reste à faire. On obtient aussi l'acide benzilique en chauffant le benzile avec de l'eau, en tubes clos.

[1] *Deutsche chemische Gesellschaft* (1880), p. 38[illegible].

L'acide benzilique pur fond à 150° et non à 120°, comme cela est indiqué par erreur.

Lorsqu'on chauffe l'acide benzilique à 180°, il se forme, indépendamment d'une résine rouge, un corps qui a pour composition $C^{28}H^{22}O^5$, qui constitue des aiguilles fusibles à 196°, se transformant de nouveau en acide benzilique par l'action de l'eau à 180°. Chauffé avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique étendu, l'acide benzilique se dédouble en eau, acide carbonique et benzophénone :

$$C^{14}H^{12}O^3 + O = H^2O + CO^2 + C^{13}H^{10}O.$$

L'acide iodhydrique, à 180°, le transforme en acide $C^{14}H^{12}O^2$, cristallisable en belles aiguilles fusibles à 146°.

Nouveau mode de formation de l'acide orthochlorobenzoïque, par M. E. WROBLEWSKY (1).

L'auteur a transformé la toluidine chlorée, qu'il a décrite antérieurement, en *azotate de diazochlorotoluol*, d'après le procédé de M. P. Griess; puis en sulfate de diazochlorotoluol. Ce dernier, traité par l'alcool absolu bouillant, se transforme en *orthochlorotoluol* : $oC^6H^4Cl.CH^3$, bouillant à 156°, que l'acide chromique transforme facilement en *acide orthochlorobenzoïque*. (Le parachlorotoluol bout à 157°.)

L'acide orthochlorobenzoïque forme une masse cristalline peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, fusible à 151°, et sublimable en cristaux. Son *sel de calcium* $(C^7H^4ClO^2)^2Ca + 3H^2O$ cristallise bien.

Sur la parachlorotoluidine, par MM. L. HENRY et B. RADZISZEWSKI (2).

Le paranitrochlorotoluol, $C^7H^6Cl(AzO^2)$, obtenu en nitrant le parachlorotoluol, donne, lorsqu'on le réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, un sel double $SnCl^2 + 2(C^7H^6Cl.AzH^2.HCl)$ qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, forme le chlorhydrate de parachlorotoluide

$$C^7H^6ClAzH^2,HCl.$$

La base libre, purifiée par distillation avec de l'eau, forme un liquide incolore, très-réfringent, d'une odeur analogue à celle de la toluidine. Densité à 18° = 1,175. Elle bout à 236° (non corrigé) et se colore rapidement à l'air.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 460.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 308.

Le chlorhydrate se présente en lamelles nacrées, sublimables. Sa combinaison avec le chlorure stanneux est également en lamelles nacrées, solubles dans l'alcool et cristallisant dans ce liquide en petites aiguilles brillantes.

Le sulfate est peu soluble, l'azotate cristallise en lamelles translucides blanches.

Sur la décomposition de la di- et de la tribenzylamine par la chaleur, par **M. L. BRUNNER** (1).

Ces bases, chauffées doucement dans une petite cornue, donnent de l'ammoniaque et un liquide qui, surtout à la fin de l'opération, se concrète en partie. Ce liquide fournit à la distillation fractionnée du toluène bouillant à 112°; les autres produits sont solubles et peuvent être séparés par cristallisation dans l'alcool. Le plus soluble de ces composés est du *dibenzyle* $C^{14}H^{14}$ qui, après plusieurs cristallisations, se présente en grandes lames brillantes, fusibles à 52°. Ces produits fournissent en outre du toluylène $C^{14}H^{12}$, fusible à 120°, et des cristaux fusibles à 40-43° paraissant être un mélange de dibenzyle et de toluylène. Enfin, ces hydrocarbures sont accompagnés de composés azotés cristallisables, obtenus en trop petite quantité pour l'analyse.

Le résidu de la distillation précédente est visqueux, soluble seulement en partie dans l'alcool bouillant; le produit, séparé par le refroidissement de la solution alcoolique, fut soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool ou dans l'eau, quelquefois avec addition d'acide chlorhydrique. Enfin, le résidu épuisé à l'alcool fournit, lorsqu'on le chauffe dans un courant d'air, un sublimé cristallin.

Le produit cristallisé dans l'alcool est de la *lophine* $C^{21}H^{16}Az^2$ qui forme de fines aiguilles soyeuses, fusibles entre 260 et 270°. Les analyses des sels de cette base donnent des résultats qui ne sont pas d'accord avec la théorie; c'est ce qui a déjà été remarqué pour la lophine dérivée de l'amarine. Le dichlorhydrate $C^{21}H^{16}Az^2,2HCl$ a donné 20,4 et 20,7 de chlore au lieu de 19,8. Le chlorhydrate $C^{21}H^{16}Az^2,HCl$, obtenu en dissolvant la lophine dans de l'alcool additionné d'acide chlorhydrique, fond à 155°; il a donné à l'analyse 9,8 de chlore au lieu de 10,6. La solution alcoolique de ce sel donne avec le chlorure de platine un précipité jaune qui, séché à l'air, renferme $(C^{21}H^{16}Az^2HCl)^2PtCl^4 + 5H^2O$.

En reprenant le résidu de la distillation par de l'alcool chlorhydrique

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 133. Août 1869.

on a obtenu des prismes quadrangulaires groupés concentriquement, fusibles à 230° et renfermant $(C^7H^7)^4AzCl$. Enfin les eaux mères de ces cristaux fournissent des mamelons blancs, assez solubles dans l'alcool, fusibles à 162-163° et ayant pour composition $(C^7H^6)^3H^3Az^3,HCl$. L'auteur ne peut encore se prononcer sur la constitution de ces derniers composés.

Action du brome sur la toluidine, par M. E. WROBLEWSKY (1).

Lorsqu'on fait passer deux atomes de vapeur de brome, mélangée d'air, à travers une solution aqueuse de chlorhydrate de toluidine ou une solution alcoolique de toluidine libre, on obtient un précipité abondant de bromotoluidine mélangé d'un peu de monobromotoluidine.

Le rendement en produit monobromé est plus avantageux si l'on n'emploie que la moitié de la quantité théorique de brome. Après l'action de ce dernier, on étend d'eau et l'on évapore à sec, au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides. On dissout alors le résidu dans l'eau froide et l'on traite la liqueur filtrée par de l'ammoniaque qui ne précipite que la monobromotoluidine. La toluidine inaltérée qui reste en solution peut être précipitée par la soude. On purifie la bromotoluidine en la combinant de nouveau à un acide et la mettant en liberté par la potasse.

Le *chlorhydrate de bromotoluidine* $C^7H^6BrAzH^2.ClH$ forme des cristaux prismatiques blancs. L'*azotate* cristallise en lamelles brillantes jaunes. Ces deux sels sont tout à fait identiques avec ceux de la bromotoluidine obtenue en décomposant la bromacétoluidine par la potasse. Les dérivés de l'azotate sont également identiques dans les deux cas.

Dibromotoluidine $C^6H^2Br^2(AzH^2),CH^3$. Longues aiguilles blanches et soyeuses, fusibles à 73°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, que l'on obtient en distillant avec l'eau le précipitéformé par la vapeur de brome dans une solution aqueuse de chlorhydrate de toluidine.

La dibromotoluidine ne se combine pas, dans les circonstances ordinaires, avec les acides. Elle est énergiquement attaquée par l'acide azotique fumant, qui paraît donner des produits d'oxydation. Elle est à peine attaquée par le brome, ce qui n'a lieu pour l'aniline qu'avec le dérivé tribromé.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 460.

Sur les amines de l'alcool benzylique chloré,
par M. E. BERLIN (1).

Le chlorure de benzyle chloré, bouillant à 210-216°, fut chauffé pendant 8 jours avec une solution d'ammoniaque alcoolique concentrée; le produit de la réaction était formé de sel ammoniac et des bases $(C^7H^6Cl)H^2Az$; $(C^7H^6Cl)^2HAz$ et $(C^7H^6Cl)^3Az$, notamment de la seconde, tandis que dans la préparation des acides non chlorés, c'est la tribenzylamine qui domine. Les bases chlorées sont beaucoup plus difficiles à séparer que les bases non chlorées. Le produit extrait des tubes, traité par l'eau et l'acide chlorhydrique, fournit les chlorhydrates de ces bases et un résidu insoluble de benzyle chloré qu'on sépare; le mélange des chlorhydrates, rendu incristallisable par la présence d'une certaine quantité de chlorure de benzyle chlorée, est ensuite distillé avec de l'eau, après addition de potasse jusqu'à ce qu'il ne passe plus de chlorure à la distillation.

Tribenzylamine chlorée $(C^7H^6Cl)^3Az$. Le mélange oléagineux des 3 bases, additionné d'acide chlorhydrique et d'alcool, donne d'abord du chlorhydrate de bibenzylamine chlorée dont les eaux mères fournissent, par le repos, de beaux rhomboèdres transparents de chlorhydrate de tribenzylamine chlorée. La solution alcoolique de cette dernière, additionnée de potasse et d'eau, fournit la base libre, qui cristallise dans l'alcool en beaux prismes rhomboïdaux, fusibles à 88-89°.

Le *chlorhydrate* $(C^7H^6Cl)^3AzHCl + 2H^2O$, fusible à 170-175°, est assez soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau ; ces cristaux deviennent opaques à l'air en se déshydratant ; à 100°, ce sel se décompose, sans doute suivant l'équation :

$$(C^7H^6Cl)^3AzHCl = \underset{\text{Bibenzylamine chlorée.}}{(C^7H^6Cl)^2HAz} + \underset{\text{Chlorure de benzyle chloré.}}{C^7H^6Cl^2}.$$

Cette réaction, qui a lieu probablement aussi par l'action de l'eau et de l'alcool à une haute température, explique pourquoi c'est la bibenzylamine chlorée qui domine parmi les produits de la réaction fondamentale, tandis que la tribenzylamine chlorée est peu abondante. Distillée avec de l'eau et du brome, la tribenzylamine chlorée se décompose suivant l'équation :

$$(C^7H^6Cl)^3Az + H^2O + Br^2 = \underset{\text{Chlorhydrate de bibenzylamine chlorée.}}{(C^7H^6Cl)^2HAz.HBr} + \underset{\text{Essence d'amandes amères chlorée.}}{C^7H^5ClO} + BrH.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 137. Août 1869.

Cette réaction n'a lieu que lorsque la tribenzylamine est mélangée de bibenzylamine.

Bibenzylamine chlorée $(C^7H^6Cl)^2HAz$ L'auteur a observé quatre modifications, α, β, γ, δ, de cette base, obtenues soit du produit primitif, soit par l'action du brome sur la tribenzylamine.

Le *bromhydrate* α obtenu dans cette dernière réaction est en petites aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau et fusibles à 283-290°.

Le *chlorhydrate* α, qui se sépare à l'état d'une poudre blanche par l'addition de HCl au produit primitif, cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles soyeuses, ou dans l'eau en aiguilles étoilées, fusibles à 288-289°.

Le *bromhydrate* β est plus soluble que le sel α, il forme de petits cristaux fusibles à 224° et se concrétant à 230°.

Chlorhydrate β. Petites aiguilles blanches, fusibles à 225-228°.

L'*iodhydrate* β forme de longues aiguilles nacrées assez peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 215°.

L'*azotate* β est en petits mamelons nacrés, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 204-205°.

Bromhydrate γ. Petites aiguilles, fusibles à 210-212°, plus solubles que le sel β.

Chlorhydrate γ. Petites aiguilles fusibles à 218-220°.

Iodhydrate γ. Petites aiguilles fusibles à 187°, très-solubles dans l'alcool.

Azotate γ. Lamelles microscopiques, fusibles à 193°, solubles dans l'alcool.

Bromhydrate δ. Petites aiguilles plus solubles que les autres bromhydrates, fusibles à 198-199°.

Le *chlorhydrate* δ fond à 221-222°.

L'*iodhydrate* δ forme des aiguilles assez solubles dans l'alcool, fusibles à 216-218°.

L'*azotate* δ forme des aiguilles réunies en faisceaux, très-solubles dans l'alcool et fusibles à 177-179°.

Benzylamine chlorée $(C^7H^6Cl)H^2Az$. Les eaux mères du bromhydrate de bibenzylamine, de la réaction du brome sur la tribenzylamine chlorée, renferment le bromhydrate de benzylamine chlorée, qu'on purifie en isolant la base par distillation avec de la potasse. La base libre est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau; elle absorbe l'acide carbonique de l'air, en se solidifiant.

Le *chlorhydrate* $(C^7H^6Cl)H^2Az.HCl$ est en petites aiguilles, fusibles à 197°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. La solution forme avec le

chlorure platinique un précipité jaune, assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, et apparaissant sous le microscope en lamelles rhomboïdales. Ce sel renferme $[(C^7H^6Cl)H^2Az.HCl]^2.PtCl^4$.

Sur les relations qui existent entre les acides amidés dérivés de l'acide benzoïque et les alcaloïdes dérivés du toluène, par M. A. ROSENSTIEHL (1).

L'auteur résume ainsi son travail :

L'action de l'acide nitrique sur le toluène donne naissance : 1° à du nitrotoluène cristallisé correspondant aux acides nitro- et amidobenzoïque et à la toluidine ; 2° à du nitrotoluène liquide correspondant aux acides nitro- et amidodracylique (peut-être à l'acide anthranilique), et à la pseudotoluidine.

L'action de l'acide nitrique sur l'acide benzoïque donne naissance : 1° à l'acide nitrobenzoïque, produit principal, 2° à l'acide nitrodracylique (peut-être au dérivé correspondant à l'acide anthranilique).

La toluidine correspond à l'acide amidobenzoïque, la pseudotoluidine à l'acide amidodracylique et à l'acide anthranilique.

Recherches sur la chrysaniline, par M. A. W. HOFMANN (2).

Lorsqu'on chauffe au bain-marie pendant 5 à 6 heures 1 molécule de chrysaniline, dissoute dans l'alcool méthylique, avec 4 molécules d'iodure de méthyle, il se produit une abondante cristallisation d'aiguilles brillantes qu'on purifie par des lavages à l'alcool bouillant, dans lequel elles sont insolubles, et par recristallisation dans l'eau bouillante. La couleur de ces cristaux est intermédiaire entre le jaune orange et le rouge cramoisi. Séchés à 100°, ils renferment

$$C^{20}H^{14}(CH^3)^3Az^3,2HI,$$

et constituent par conséquent le *diiodhydrate de diméthylchrysaniline.* Sa solution teint la soie et la laine en orange foncé, tirant sur le cramoisi.

La solution aqueuse bouillante de ce sel devient jaune clair par un excès d'ammoniaque et dépose par le refroidissement des aiguilles feutrées jaunes de *monoiodhydrate* $C^{20}H^{14}(CH^3)^3Az^3,HI$.

Ces iodhydrates, traités par le nitrate d'argent, puis par l'acide chlorhydrique, fournissent les chlorhydrates ; ceux-ci, additionnés de chlo-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 53.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 378.

rure de platine, donnent de belles aiguilles feutrées de chloroplatinate

$$C^{20}H^{14}(CH^3)^3Az^3,2HCl,PtCl^4.$$

La triméthylchrysaniline mise en liberté par l'action de l'oxyde d'argent sur un de ces sels forme une poudre brune non cristallisée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Les chlorhydrate et bromhydrate de triméthylchrysaniline sont très-solubles; l'azotate et le picrate (1) le sont peu, mais forment de très-beaux sels.

Le *diiodhydrate de triéthylchrysaniline* $C^{20}H^{14}(C^2H^5)^3Az^3,2HI$ s'obtient comme le dérivé triméthylé. Ce sel renferme 1 molécule 1/2 d'eau lorsqu'il est desséché dans le vide; à 100° il est anhydre. Le chloroplatinate $C^{20}H^{14}(C^2H^5)^3Az^3,2HCl,PtCl^4$ cristallise en aiguilles.

L'auteur a aussi obtenu l'iodhydrate de triamylchrysaniline.

La chrysaniline, chauffée avec un excès d'aniline et de l'acide acétique, produit un dégagement d'ammoniaque et une solution brune qui, traitée par un alcali et débarrassée de l'aniline par un courant de vapeur d'eau, fournit, par l'addition d'acide chlorhydrique, des tables quadrangulaires brunes qui n'ont pas été analysées.

L'auteur termine par des considérations sur la *chrysotoluidine* obtenue par MM. Girard, de Laire et Chapotaud parmi les produits accessoires de la fabrication de la rosaniline. Cette chrysotoluidine est peut-être identique avec la chrysaniline.

Sur les amines de l'alcool xylylique, par **M. O. PIEPER** (2).

Ces amines ont été préparées par l'action de l'ammoniaque à 116° sur le xylène chloré, bouillant vers 200°, et obtenu par l'action du chlore sur le xylène bouillant. Le contenu des tubes est filtré et la masse saline épuisée par l'alcool absolu. La solution alcoolique, après distillation, donne de la trixylylamine oléagineuse lorsqu'on y ajoute de l'eau. Quant au résidu salin, il cède à l'eau du sel ammoniac, du chlorhydrate de dixylylamine et de la xylylamine, tandis que de la trixylylamine reste insoluble.

Trixylylamine $(C^8H^9)^3Az$. On transforme la base brute en chlorhydrate qu'on lave à l'eau et à l'éther et qu'on fait cristalliser dans l'alcool

(1) A cette occasion, l'auteur a étudié les *picrates de chrysaniline*. Le dipicrate est le moins soluble et le mieux cristallisé; on l'obtient en précipitant un sel de chrysaniline par une solution aqueuse d'acide picrique, dissolvant le précipité dans l'alcool et ajoutant à cette solution une solution alcoolique d'acide picrique; par le repos, il se sépare de belles aiguilles rouge rubis de dipicrate. Ce sel retient H^2O à 100°; à 110°, il est anhydre. Il renferme $C^{20}H^{17}Az^3(C^6H^3(AzO^2)^3O)^2$.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 129. Août 1869.

bouillant. Ce chlorhydrate, décomposé par la potasse, fournit la trixylylamine à l'état d'une huile incolore, plus légère que l'eau, d'une odeur particulière, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther et décomposable à la distillation.

Le *chlorhydrate* $(C^8H^9)^3Az.HCl$ forme des aiguilles déliées blanches fusibles à 212° (Janasch a indiqué 203-204°). Insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid. Le chloroplatinate forme des croûtes cristallines jaunes.

La trixylylamine est décomposée par le brome en présence de l'eau.

$$(C^8H^9)^3Az+H^2O+Br^2=\underset{\text{Aldéhyde toluique.}}{C^8H^8O}+\underset{\text{Bromhydrate de dixylylamine.}}{(C^8H^9)^2HAz.HBr.}+HBr.$$

L'*aldéhyde toluique* ainsi obtenue est une huile incolore, plus dense que l'eau, un peu soluble, d'une odeur d'essence d'amandes amères et se transformant peu à peu à l'air en acide toluique. Elle forme une combinaison cristallisée avec le bisulfite de potassium, $C^8H^7KSO^3$.

Le chlorhydrate de trixylylamine, chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique sec, se dédouble en chlorure de xylyle et chlorhydrate de dixylylamine :

$$(C^8H^9)^3AzHCl+HCl=(C^8H^9)^2HAz.HCl+C^8H^9Cl.$$

Dixylylamine $(C^8H^9)^2HAz$. Le chlorhydrate de cette base, accompagné du chlorhydrate de xylylamine, se trouve dans la solution aqueuse du produit brut de la réaction précédente; par la concentration de cette solution, il cristallise en premier lieu. Ce chlorhydrate, purifié par cristallisation, forme des aiguilles légères, fusibles à 198°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Le bromhydrate cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 195-196°. Quant à la base elle-même, elle constitue une huile jaunâtre, alcaline, d'une odeur de saumure de harengs, plus légère que l'eau, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle se décompose à 210°.

On a vu que la dixylylamine se forme dans la décomposition de la trixylylamine par le brome et par l'acide chlorhydrique.

Xylylamine. Son chlorhydrate est contenu dans les eaux mères du chlorhydrate de dixylylamine. Ces eaux mères, étant concentrées et additionnées de potasse, donnent une huile qui, chauffée à 210°, laisse distiller la xylylamine, tandis que la dixylylamine qu'elle renferme encore reste dans le résidu. La xylylamine est un liquide bouillant à 196°, plus léger que l'eau, à odeur de saumure et à réaction très-

alcaline, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle attire l'acide carbonique de l'air. La solution alcoolique précipite beaucoup de solutions métalliques.

Le chlorhydrate $C^8H^9.H^2Az.HCl$ forme des aiguilles blanches, solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 185°. Le chloroplatinate se présente en lamelles brillantes, d'un jaune d'or, $2(C^8H^{11}Az.HCl).PtCl^4$. Il existe aussi un chloromercurate en cristaux incolores.

Recherches sur la phlorone, le crésol et quelques-uns de leurs dérivés, par M. ALBRECHT von RAD (1).

Phlorone. Ce composé, si voisin de la quinone, fut découvert par MM. Rommier et Bouilhon (2) dans les portions du phénol brut bouillant entre 195 et 220°. Il a pour composition $C^8H^8O^2$ (C=12; O=16, etc.) et est cristallin ; ces chimistes observèrent en outre un composé cristallisé en petites aiguilles, fusible à 125° et qu'ils ont nommé *métaphlorone*. L'auteur a soumis la phlorone à une nouvelle étude, dont le point de départ était une créosote de la fabrique Merck de Darmstadt, renfermant du phénol, du crésol, et des produits supérieurs. La portion bouillant entre 190 et 220° fut traitée par 3 p. d'acide sulfurique concentré ; après 24 heures le mélange sirupeux fut dissous dans 6 volumes d'eau et traité par du bioxyde de manganèse dans une grande cornue. Après peu de temps, il se manifeste une réaction très-énergique accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique; on retire le feu qu'on remet après que la réaction s'est calmée. Il se sublime des cristaux de phlorone et il passe un liquide jaune qui est une solution aqueuse de phlorone ; on exprime les cristaux et l'on agite la solution avec de l'éther qui lui enlève la phlorone. Après l'évaporation de l'éther, celle-ci reste à l'état de cristaux imprégnés d'un liquide à odeur pénétrante dont on la débarrasse par expression. On purifie la phlorone par sublimation au bain-marie. Les aiguilles jaunes de phlorone paraissent appartenir au système clinorhombique.

La phlorone répand, quand on la sublime, une odeur très-irritante ; elle est plus dense que l'eau, fond au-dessus de 100°, est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à l'ébullition, et soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutions sont jaunes, neutres, et colorent la peau en brun. Sa solution aqueuse brunit à l'air et à la lumière. Les acides azotique et chlorhydrique étendus dissolvent la phlorone avec une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 158. Août 1869.
(2) *Comptes rendus*, t. LV, p. 214 (1862).

coloration jaune, l'acide chlorhydrique concentré avec une coloration brune, et la transforme à l'ébullition en chlorhydrophlorone. L'acide sulfurique la dissout à froid et la noircit à chaud. L'acide sulfureux la décolore en produisant de l'hydrophlorone ; il en est de même du chlorure stanneux. La potasse solide forme avec la phlorone une masse verte.

La phlorone obtenue dans ces circonstances dérive du crésol C^7H^8O contenu dans la créosote et non du xylol, qu'elle renferme également; l'auteur le démontre par l'expérience directe. Le créosol du goudron de hêtre, $C^8H^{10}O^2$, la produit aussi, ainsi que l'a fait voir un travail antérieur (1). L'auteur a également fait un essai préalable pour voir si le gaïacol $C^7H^8O^2$ donnerait l'homologue inférieur de la phlorone : il a obtenu un composé analogue à celle-ci, mais il n'a pu encore en déterminer exactement la nature.

Hydrophlorone $C^8H^{10}O^2$. On l'obtient par l'action de l'acide sulfureux sur la phlorone dissoute dans l'eau, ou en suspension ; il se produit d'abord une coloration brune qui disparaît de nouveau, et l'on obtient finalement des cristaux incolores qu'on fait recristalliser dans l'eau bouillante. L'hydrophlorone constitue des lamelles nacrées, fusibles et sublimables. L'ammoniaque colore sa solution en brun, puis, à la longue et à l'air, en rouge foncé. La soude la colore d'abord en vert, puis en brun. L'ébullition avec du chlorure ferrique et de l'acide azotique transforme l'hydrophlorone en phlorone.

L'hydrophlorone réduit le nitrate d'argent et l'acétate du cuivre. L'acide sulfurique fumant la dissout avec une coloration rouge, et par la saturation de la liqueur par du carbonate de baryte on obtient un sel très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Chlorhydrophlorone, $C^8H^9ClO^2$. Ce composé s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique bouillant sur la phlorone. Purifié par cristallisation dans l'eau, il forme des aiguilles soyeuses et incolores, solubles dans l'alcool et l'éther. Ces cristaux sont fusibles et sublimables en lamelles brillantes mélangées d'aiguilles violettes. Chauffée avec de l'azotate d'argent, la chlorhydrophlorone donne un dépôt d'argent et l'odeur de la phlorone chlorée. Le chlorure ferrique la colore en violet, les alcalis en brun ; elle réduit l'acétate de cuivre.

Mono- et *dichlorophlorone* $C^8H^7ClO^2$ et $C^8H^6Cl^2O^2$. La phlorone se liquéfie dans un courant de chlore sec ; si l'on chauffe légèrement et si l'on prolonge l'action du chlore jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. XI, p. 491.

d'acide chlorhydrique, le produit final est solide; recristallisé dans l'alcool bouillant, il forme un mélange d'aiguilles et de lamelles. On traite ce mélange par de l'alcool fort jusqu'à ce que les aiguilles soient dissoutes, puis on recueille les lamelles qui restent et on les fait recristalliser dans de l'alcool bouillant. Les aiguilles jaunes sont de la *monochlorophlorone* accompagnée d'un peu de produit plus chloré; elles sont fusibles au-dessous de 100°, et se dissolvent dans l'éther et dans l'acide acétique. Les alcalis et les acides colorent ce dérivé en jaune ou en brun ; l'azotite de potasse, en rouge-brun. L'acide sulfureux le transforme en chlorhydrophlorone. Quant aux lamelles obtenues en même temps, elles constituent la *dichlorophlorone;* elles sont très-peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'éther et dans l'acide acétique bouillant. L'acide sulfureux la transforme en dichlorhydrophlorone. On obtient les mêmes produits chlorés par l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique sur la phlorone.

Dichlorhydrophlorone $C^8H^8Cl^2O^2$. Ce corps, obtenu comme on vient de le voir, forme des cristaux à peu près incolores, solubles dans l'eau bouillante et dans l'acide acétique. Il se sublime, en se décomposant partiellement, en aiguilles incolores mélangées de cristaux bruns. L'ammoniaque brunit sa solution alcoolique; l'acide sulfurique le dissout à chaud avec une coloration brune. La dichlorhydrophlorone réduit l'azotate d'argent et l'acétate de cuivre; le chlorure ferrique produit dans sa solution un précipité violet.

La phlorone et ses dérivés se comportent en général comme la quinone et les dérivés correspondants; l'auteur regarde la phlorone comme le véritable homologue de la quinone, la diméthyl- ou éthylquinone, tandis que l'hydrophlorone est de l'hydroquinone diméthylée ou éthylée.

Dérivés du crésol. — L'auteur s'est proposé d'étudier l'action du chlore et du brome sur cet homologue du phénol, isomère de l'alcool benzylique. Pour obtenir le crésol, l'auteur recueillit les portions de la créosote du goudron de houille passant de 190 à 220°, traita cette portion par de la soude, sépara les hydrocarbures et ajouta de l'acide sulfurique à la solution alcaline jusqu'à réaction acide. Il se sépara ainsi une huile à laquelle on fit subir le même traitement jusqu'à ce qu'elle se fût dissoute complétement dans la soude. L'huile ainsi purifiée fut lavée, séchée dans un courant d'acide carbonique, puis soumise à la distillation fractionnée; il passa d'abord du phénol à 186°, puis le thermomètre monta à 198°. Les portions distillant entre 198 et 210° furent partagées en deux fractions, bouillant, l'une à 203°, l'autre à

198°. C'est cette dernière qui constitue le crésol pur, ainsi que l'a montré l'analyse. C'est un liquide très-réfringent; sa densité à 23° est égale à 1,033. La distillation lui fait éprouver une décomposition partielle. Le crésol est peu soluble dans l'eau, miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther. Le chlorure ferrique lui communique une coloration bleue qui passe peu à peu au noir; sa solution alcoolique se colore en vert par le même réactif. Un copeau de sapin, plongé dans sa solution aqueuse puis dans l'acide chlorhydrique, se colore en bleu.

Sous l'influence du chlore, le crésol dégage de l'acide chlorhydrique et se colore en rouge, puis en jaune; mais, même par une action prolongée du chlore, on n'obtient pas de dérivé cristallisé analogue au trichlorophénol, le produit ne pouvant pas non plus être distillé.

Le brome agit sur le crésol comme sur le phénol (1), mais les dérivés qu'on en obtient ne cristallisent pas avec la même facilité.

Le crésol, traité par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, se colore d'abord en rouge, puis en jaune, et le liquide se remplit finalement de lamelles jaunes qui, recristallisées dans l'alcool, renferment 50,74 % de chlore; la théorie indique 50,35 pour le trichlorocrésol $C^7H^5Cl^3O$. Ces cristaux, d'un jaune de soufre, sont insolubles dans l'alcool froid et dans l'acide acétique bouillant; mais l'alcool et le chloroforme bouillant, ainsi que l'éther, les dissolvent aisément. L'acide sulfureux décolore leur solution alcoolique jaune, le chlorure ferrique la brunit, ainsi que les alcalis.

Chlorure de crésyle. Le perchlorure de phosphore agit vivement sur le crésol impur, qui devient épais et se colore en jaune. Si l'on soumet le produit à la distillation, quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on obtient un mélange de chlorure de phényle, de chlorure de crésyle et de crésol, tandis qu'il reste du phosphate de crésyle dans le résidu. Le liquide distillé, lavé à la potasse, puis à l'eau et séché, commence à bouillir à 134°, température à laquelle il passe du chlorure de phényle; la portion passant à 158-162° est du chlorure de crésyle :

$$C^7H^7Cl = C^6H^4\begin{cases}Cl\\CH^3\end{cases}.$$

C'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'amalgame de sodium le décompose lentement, le sodium rapidement. La potasse alcoolique bouillante est sans action. L'acide azotique le dissout, ainsi que l'acide

(1) Voyez Koerner, *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 49.

sulfurique. L'influence de ce corps à l'égard des réactifs et son point d'ébullition qui est presque le même que celui du monochlorotoluène $C^6H^4Cl(CH^3)$ rend probable son identité avec ce dernier.

Sur l'acétényllbenzine, par M. C. GLASER (1).

L'acétényllbenzine ou phénylacétylène (2) possède, comme les autres hydrocarbures de la série de l'acétylène, la propriété de former des combinaisons avec les métaux et les oxydes métalliques.

Lorsqu'on mélange une solution de chlorure cuivreux ammoniacal avec une solution alcoolique étendue de phénylacétylène, on obtient un précipité jaune, exempt d'oxygène et qui a pour composition $(C^6H^5.C^2)^2Cu^2$.

Diacétényle-phényle $C^{16}H^{10}$. La combinaison cuivreuse précédente, agitée à l'air avec une solution concentrée d'ammoniaque dans l'alcool fort, se dissout complétement, et la solution renferme de l'oxyde cuivreux et un nouvel hydrocarbure :

$$\begin{array}{l} C^6H^5.C \equiv C - Cu \\ \qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5.C \equiv C - Cu \end{array} + O = O < \begin{array}{l} Cu \\ | \\ Cu \end{array} \quad + \quad \begin{array}{l} C^6H^5.C \equiv C \\ \qquad\qquad | \\ C^6H^5.C \equiv C \end{array}$$

Cupracétényllbenzine. Diacétényllphényle.

Cet hydrocarbure, le diacétényle-phényle, se sépare en belles aiguilles brillantes lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution alcoolique.

Le diacétényle-phényle purifié par cristallisation dans l'alcool à 50 %, s'obtient en aiguilles fusibles à 97°, solubles dans l'alcool et l'éther, très-peu dans l'eau, même bouillante. Il se combine à 4 molécules de brome, avec élimination d'acide bromhydrique, en formant une masse gluante. L'acide azotique concentré le résinifie, l'acide étendu est sans action. L'acide sulfurique concentré le charbonne à une douce chaleur.

Le diacétényle-diphényle ne forme pas de combinaison métallique. Par contre, il forme avec l'acide picrique une belle combinaison, cristallisée dans le système rhomboïdal et fusible à 108°. L'auteur n'a pas pu, au contraire, obtenir une combinaison picrique de l'acétényle-benzine. Le diacétényle-phényle est l'hydrocarbure le plus riche en carbone, car il ne renferme que 4,95 % d'hydrogène.

Sodium-acétényl-benzine $C^6H^5.C^2Na$. Lorsqu'on ajoute des fragments de sodium à de l'acétényllbenzine dissoute dans 10 volumes d'éther

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 422.
(2) Voy. *Bull. Soc. chim.*, nouv. sér., t. XII, p. 152.

anhydre, il se dégage de l'hydrogène et il se sépare une poudre blanche qui, exprimée dans du papier et exposée à l'air, s'échauffe et prend feu en laissant un résidu charbonneux. Traitée par l'eau, cette poudre donne de la soude et de l'acétényllbenzine.

Synthèse de l'acide phénylpropiolique. La combinaison sodique précédente, traitée par de l'anhydride carbonique, se transforme très-facilement en phénylpropiolate :

$$C^6H^5.C{\equiv}CNa + CO^2 = C^6H^5C{\equiv}C.CO^2Na.$$

Il suffit pour produire cette synthèse d'ajouter du sodium à la solution éthérée de l'hydrocarbure et d'y faire passer un courant d'anhydride carbonique; le phénylpropiolate se forme ainsi directement, sans produit accessoire.

L'auteur a vainement tenté de produire l'homologue de l'acide phénylpropiolique en faisant agir l'éther chloracétique sur le composé sodé précédent. Il a également échoué dans la tentative de produire l'acide propiolique par l'action de l'anhydride carbonique sur l'acétylène et le sodium.

Synthèse de l'acide hydroparacoumarique, par MM. J. BUCHANAN et C. GLASER (1).

L'introduction de l'hydroxyle à la place de 1 atome d'hydrogène dans le noyau benzique de l'acide phénylpropionique (homotoluique, hydrocinnamique) peut donner naissance à trois acides oxyphénylpropioniques isomériques. Or on connaît trois acides

$$C^9H^{10}O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\C^3H^5O^2\end{matrix}\right.,$$

qui sont les *acides phlorétique*, *mélilotique* et *hydroparacoumarique*.

Les auteurs ont opéré cette substitution en transformant successivement l'acide nitrophénylpropionique en acide amidé, puis en dérivé azoïque qu'ils ont décomposé par l'eau. L'acide ainsi obtenu est parfaitement identique avec l'acide hydroparacoumarique de M. Malin (2).

Acide nitrophénylpropionique $C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzO^2\\C^3H^5O^2\end{matrix}\right.$ On l'obtient en arrosant d'acide azotique de 1,5 de densité de petites quantités (30gr) d'acide hydrocinnamique, et versant le produit dans de l'eau qui précipite l'acide nitré. On purifie celui-ci en le transformant en sel de soude

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 193.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 503 (1868).

qu'on décompose de nouveau par l'acide chlorhydrique. Il forme de petits cristaux jaunâtres peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 153°. Ses sels sont solubles et cristallisent difficilement; les sels de plomb et d'argent forment des précipités jaunâtres. Oxydé par l'acide chromique, il donne de l'*acide nitrodracylique;* il s'ensuit qu'il appartient à la série *para.*

L'acide nitrocinnamique donne par réduction, outre l'acide amidocinnamique, un corps renfermant H^2O de moins que ce dernier, le carbostyryle. L'acide nitrophénylpropionique donne un composé analogue que les auteurs nomment *hydrocarbostyrol* et qui renferme

$$C^9H^9AzO = C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzH\\C^3H^4O\end{matrix}\right>.$$

L'acide nitrophénylpropionique fut traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, additionné de beaucoup d'eau, et filtré. La liqueur filtrée laisse déposer des aiguilles assez volumineuses qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant. Les eaux mères renferment l'acide amidophénylpropionique.

L'hydrocarbostyrol est très-stable, il cristallise dans l'alcool en prismes incolores fusibles à 160° et distillant sans décomposition. Il se dissout dans les acides chlorhydrique et bromhydrique en paraissant s'y combiner, mais l'addition d'eau dédouble cette combinaison. Il ne se dissout que difficilement dans la potasse bouillante; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'hydrocarbostyrol diffère de l'acide amidophénylpropionique par H^2O en moins, mais les auteurs n'ont pas pu passer de l'un à l'autre par fixation ou par élimination d'eau.

Acide amidophénylpropionique ou *amidohydrocinnamique* $C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzH^2\\C^3H^5O^2\end{matrix}\right.$. Les eaux mères du composé précédent, débarrassées de l'étain par l'hydrogène sulfuré et concentrées dans un courant de ce gaz, fournissent de beaux prismes quadrangulaires du chlorhydrate de cet acide amidé.

L'acide amidophénylpropionique fond à 131°; chauffé plus fort, il se décompose. C'est un acide faible, décomposant les carbonates; ses combinaisons avec les bases s'oxydent à l'air et cristallisent mal. Le *chlorhydrate* $C^9H^{11}AzO^2 + HCl$ forme de gros prismes à 4 pans, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le *sulfate* $(C^9H^{11}AzO^2)^2 + SO^4H^2$ forme des mamelons volumineux; la solution alcoolique fournit de belles aiguilles soyeuses par l'addition d'éther. L'*azotate* cristallise bien; sa solution rougit à l'air.

Chlorure diazophénylpropionique $C^6H^4\left\{\begin{matrix}Az = AzCl\\C^3H^5O^2\end{matrix}\right.$. Le chlorhydrate précédent, dissous dans l'alcool absolu, se colore en brun par l'action de l'acide azoteux, et, par un long repos à une basse température, il se dépose de belles aiguilles quadrangulaires, très-déliquescentes, qu'on dessèche sur de l'acide sulfurique. Ce composé est chloré; les auteurs lui assignent la formule ci-dessus. Il détone par la chaleur et sa solution aqueuse dégage de l'azote lorsqu'on la chauffe, en même temps qu'il se forme de l'acide oxyphénylpropionique qu'on purifie en décolorant la solution par du charbon, saturant par du carbonate de plomb, et décomposant la solution chaude par l'hydrogène sulfuré.

Acide oxyphénylpropionique $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\C^3H^5O^2\end{matrix}\right.$. On purifie cet acide par cristallisation dans l'eau chaude, dans laquelle il est très-soluble ainsi que dans l'alcool et dans l'éther; il forme des prismes fusibles à 125° et paraissant pouvoir distiller sans altération. Le *sel de baryum*

$$\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\C^3H^4O\end{matrix}\right.\right]^2Ba$$

forme une masse cristalline mamelonnée. Le *sel d'argent* est un précipité amorphe; si l'on opère à chaud avec des solutions très-étendues, on obtient de petites aiguilles aplaties.

En résumé, l'acide oxyphénylpropionique obtenu est identique avec l'acide hydroparacoumarique. Sa solution concentrée, additionnée de chlorure ferrique, devient bleue et dépose une matière résineuse; d'après M. Hlasiwetz, l'acide hydroparacoumarique n'est pas altéré par le chlorure ferrique. Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide azotique concentré à une solution aqueuse concentrée et froide de l'acide, la liqueur se colore en rouge et dépose après plusieurs heures de longues aiguilles d'un composé nitré. La solution de l'acide réduit les solutions alcalines de cuivre.

Acide parabromophénylpropionique $C^6H^4\left\{\begin{matrix}Br\\C^3H^5O^2\end{matrix}\right.$. M. Glaser a obtenu un acide de cette composition par l'action du brome sur l'acide hydrocinnamique. Cet acide se transforme complétement par l'oxydation en acide parabromobenzoïque. On peut donc l'envisager comme le bromure de l'acide paraoxyphénylpropionique. On l'obtient aussi, comme on pouvait s'y attendre, par l'action de l'acide bromhydrique sur le composé azoïque décrit plus haut.

Sur la cuminamine, par **M. Ed. CZUMPELIK** (1).

Le cumonitrile $C^{10}H^{11}Az$ se combine directement à l'hydrogène sulfuré et forme la thiocuminamide $C^{10}H^{13}AzS$. Pour préparer ce corps, on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la solution du nitrile dans l'ammoniaque alcoolique; après quelque temps il se dépose des aiguilles dont la quantité augmente en ajoutant de l'eau. La thiocuminamide est insoluble dans l'alcool à froid, mais elle s'y dissout aisément à chaud.

Ce corps se transforme facilement en cuminamine, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, lorsqu'on traite sa solution alcoolique par le zinc et l'acide chlorhydrique. Quand on ne sent plus l'odeur de l'hydrogène sulfuré, on ajoute de la soude concentrée jusqu'à redissolution de l'oxyde de zinc précipité d'abord, on décante la couche supérieure et on l'évapore au bain-marie. Le résidu est repris par l'éther, qui dissout la base, et celle-ci reste après la distillation de l'éther, sous forme d'une huile, qui attire facilement l'acide carbonique de l'air. La base, $C^{10}H^{15}Az$, forme un chlorhydrate, cristallisant bien, et un chloroplatinate $(C^{10}H^{15}AzHCl)^2 + PtCl^4$, insoluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et l'éther.

Cette base se forme d'après l'équation :

$$\underset{\text{Thiocuminamide.}}{C^{10}H^{13}AzS} + 4H = \underset{\text{Cuminamine.}}{C^{10}H^{15}Az} + H^2S.$$

Elle est identique avec la cuminamine préparée par M. A. Rossi (2), par l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur le chlorure de cumyle $C^{10}H^{13}Cl$.

Sur le pyrrol, par **M. N. LUBAVIN** (3).

Le pyrrol, C^4H^5Az, se forme dans la distillation sèche des os, de la houille et du mucate d'ammoniaque. Cette base est très-peu étudiée ; elle ne forme pas de sels; l'acide chlorhydrique la transforme en un produit de condensation, le rouge de pyrrol. M. Goldschmidt a obtenu (4) par l'oxydation du pyrrol, au moyen de l'oxyde d'argent, un acide en petite quantité. L'auteur a repris les recherches de M. Goldschmidt; il a observé également la formation d'un acide, mais en si faible proportion, qu'il a été impossible d'en faire l'étude.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 185.
(2) *Répertoire de chimie pure*, année 1860, p. 465.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 99 (1869).
(4) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. VIII, p. 276 (1867).

Le sodium ne réagit pas à froid sur le pyrrol; à chaud, on observe un faible dégagement de gaz. Le potassium, au contraire, s'y dissout très-facilement avec dégagement de chaleur, en formant un liquide épais, qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. La substance cristalline possède probablement la formule

$$C^4H^4KAz.$$

L'eau la décompose en régénérant du pyrrol; l'iodure d'éthyle donne un dérivé éthylé du pyrrol. Pour préparer ce corps, on introduit dans une cornue 1 partie de pyrrol et 5 à 7 parties d'iodure d'éthyle, et on ajoute peu à peu un atome de potassium pour une molécule de pyrrol. Après la réaction, on distille l'excès de l'iodure au bain-marie, et on soumet le résidu à la distillation fractionnée. Le liquide qui passe entre 155 et 175° possède sensiblement la composition de l'éthylpyrrol. L'auteur n'est pas parvenu à purifier plus complétement l'éthylpyrrol, à cause de la faible quantité de matière qu'il avait à sa disposition et à cause de la facilité avec laquelle cette substance se résinifie.

L'éthylpyrrol constitue un liquide incolore, qui prend bientôt une coloration rouge; il possède une odeur particulière ressemblant à celle de l'essence de térébenthine. Il est plus léger que l'eau et insoluble dans ce liquide. L'éthylpyrrol se dissout dans l'acide chlorhydrique, en formant des vapeurs blanches au-dessus du liquide; cette solution est rouge, elle se fonce par la chaleur, mais elle ne dépose aucune matière solide. La potasse précipite de sa solution chlorhydrique un corps amorphe.

Sur l'acide chrysophanique, par **M. Fr. ROCHLEDER** (1).

L'auteur a assigné autrefois à l'acide chrysophanique la formule $C^{10}H^8O^3$, tandis que Gerhardt regardait la formule $C^{14}H^{10}O^4$ comme plus probable; mais cette dernière était en contradiction avec les analyses des divers auteurs. Récemment, MM. Graebe et Liebermann ont observé que l'acide chrysophanique, distillé avec de la poussière de zinc, fournit de l'anthracène, et ils admettent pour cet acide la formule $C^{14}H^8O^4$.

L'auteur a repris l'analyse de ce composé pour déterminer la cause de ces divergences, et il a reconnu que l'acide séché à 100° retient encore de l'eau qu'il ne perd qu'à 115° dans un courant d'acide carbonique; la quantité d'eau retenue à 100° correspond au rapport $4C^{14}H^{10}O^4 + H^2O$. Ces analyses confirment donc la formule de Gerhardt.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 373.

L'acide chrysophanique retiré de la rhubarbe renferme toujours de *l'émodine* que l'on peut retirer en faisant bouillir le produit avec de la soude ; presque tout l'acide chrysophanique reste indissous, tandis que l'émodine se dissout avec une coloration rouge de sang et est reprécipitée par les acides à l'état de flocons amorphes, jaunes, faciles à purifier par cristallisation dans l'alcool bouillant à 80 centièmes. La couleur de l'émodine est légèrement orange, tandis que l'acide chrysophanique est jaune clair. L'auteur confirme la formule de l'émodine donnée par M. Warren de la Rue. L'acide chrysophanique, débarrassé de l'émodine qui l'accompagne, se purifie par cristallisation dans l'alcool à 90 centièmes.

Transformation des matières albuminoïdes par l'eau, par M. WERNER SCHMID (1).

L'*albumine coagulée du sérum* mise en digestion à 150° avec de l'eau, pendant 5 heures, donne une solution faiblement alcaline, non précipitable par l'alcool, mais par l'acide sulfurique étendu, l'acide acétique, certains sels ($CuSO^4$, $HgCl^2$, $Pb\bar{A}c$) et donnent une réaction sensible avec le réactif de Millon.

L'*albumine* préparée par la méthode de M. Wurtz a été chauffée pendant 18 heures à 150° ; à l'ouverture des tubes il s'est dégagé un gaz à odeur alliacée ; la solution était limpide, incolore et parfaitement neutre, non coagulable par l'alcool. L'acide acétique y produisait un précipité soluble dans un excès d'acide, et l'acide azotique un précipité insoluble. La liqueur renfermait des traces de sels ammoniacaux.

La *caséine* du lait donne, après 5 heures de chauffe à 135° avec de l'eau, une masse jaune fortement adhérente au fond du tube, et un liquide jaune, acide, d'une odeur de corne, non précipitable par l'alcool, mais par le réactif de Millon.

Fibrine traitée par l'alcool. 5 heures de chauffe à 150°. Production de gaz ; liquide mousseux à réaction faiblement acide, donnant avec l'alcool un précipité insoluble dans l'eau, ne précipitant pas par l'acide acétique, mais par l'addition subséquente de cyanure jaune. Réaction avec les réactifs de Millon et de Fehling, ainsi qu'avec $HgCl^2$, PbAc, $CuSO^4$, $HAzO^3$ et tannin.

Fibrine ordinaire desséchée. 36 heures de chauffe à 150°. Elle donne une masse brune et un liquide jaune à odeur de corne brûlée, il se produit en outre une poudre blanche, non encore étudiée. La solu-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 130.

tion mousse fortement, passe trouble à travers le filtre et possède une réaction faiblement acide. L'ébullition éclaircit la liqueur, qui donne avec l'alcool un précipité disparaissant par l'addition d'eau. Elle précipite par l'acide acétique, par le réactif de Millon et par l'acide azotique; ce dernier précipité est jaune et soluble à chaud. L'acétate de plomb, le tannin et le sulfate de cuivre la précipitent. Pas de précipité quand on neutralise exactement par KHO; précipité floconneux par CO^2. La solution ne renferme ni leucine ni tyrosine.

Fibrine fraîche. Pas de gaz; dépôt comme dans le cas précédent; liquide jaune, trouble, à peine acide, inaltérable par l'ébullition, et donnant avec l'alcool un précipité soluble par l'addition d'eau. L'acide acétique y produit un précipité insoluble dans un excès d'acide; l'acide azotique concentré en excès, un fort précipité; avec l'acétate de plomb, un précipité soluble dans un excès de réactif. Les autres réactifs se comportent comme dans le cas précédent. La solution renferme des sels ammoniacaux, mais ni leucine ni tyrosine.

Substance fibrino-plastique. 5 heures de chauffe à 135°. Liquide jaunâtre, substance brun foncé; odeur particulière et réaction à peine acide. Rien avec l'alcool. Précipitation par les réactifs de Millon, de Fehling, les sels métalliques ($CuSO^4$,$HgCl^2$,PbAc), le tannin. Légère précipitation par l'acide acétique.

Dans toutes ces actions on n'observe pas la formation des peptones proprement dites.

Détermination du poids moléculaire de l'albumine, par M. A. FUCHS (1).

Comme M. Diakonon, l'auteur a constaté que le précipité obtenu par le platinocyanure de potassium et les matières albuminoïdes (Schwarzenbach) contient d'autant moins de platine qu'il a été soumis à des lavages plus prolongés. Il n'a pas obtenu de résultats plus constants avec le précipité argentique (Lieberkühn). Au contraire, le précipité obtenu par le chlorure de platine a donné des chiffres assez constants dont la moyenne du platine est de 8,10 p. $^0/_0$; M. Commaille avait obtenu le nombre 8,02; l'auteur regarde donc ce dernier précipité comme le plus propre à déterminer le poids moléculaire de l'albumine.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 372. Sept. 1869.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Faits pour servir à l'histoire des pigments de la bile et de l'urine, par M. M. JAFFE (1).

Les réactions colorées des pigments de la bile sous l'influence de l'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses sont accompagnées de changements caractéristiques dans le spectre d'absorption. La solution de la modification bleue possède un spectre présentant une large bande noire entre les lignes de Fraunhofer C et D; en étendant la solution, cette bande se divise en deux (α et β), séparées par une raie brillante située près de D. Entre les lignes *b* et F on trouve une troisième bande d'absorption γ. Par une action prolongée de l'acide nitrique, α et β disparaissent peu à peu et γ apparaît plus nettement, pour disparaître également si la dissolution est devenue rouge.

Pour isoler le pigment bleu, l'auteur traite une solution alcoolique de biliverdine ou une solution ammoniacale de bilirubine, additionnée d'alcool, par l'acide nitrique fumant, jusqu'à ce que la solution montre les raies d'absorption α et β; à ce moment on agite avec du chloroforme et de l'eau; on décante le chloroforme, on le filtre et on l'évapore; le résidu est repris à plusieurs reprises par le chloroforme. La substance ainsi préparée est d'un violet foncé, insoluble dans l'eau, mais soluble en violet dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. La solution dans les alcalis est coloré en brun-violet et celle dans les acides est d'un beau bleu. — Les solutions neutres ou alcalines de cette substance ne donnent pas de spectre d'absorption; mais la moindre quantité d'acide le fait apparaître, avec les trois bandes α, β et γ.

La substance se dissout en vert foncé dans l'acide sulfurique concentré; l'eau précipite des flocons verts, et le liquide aqueux est coloré en violet avec des reflets bleuâtres, et précipite en brun par le carbonate de soude. La solution n'est pas décolorée par le glucose; on ne peut donc pas la confondre avec une solution d'indigo.

On obtient le pigment correspondant à la raie γ, en poussant l'action de l'acide nitrique jusqu'à la disparition des bandes α et β, et en opérant comme on vient de le dire. Ce pigment est brun rougeâtre, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; ses solutions possèdent une belle coloration rouge rubis, qui n'est pas changée par une addi-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 401, et *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 666.

tion d'acide ou d'alcali. Seulement la solution acide possède un spectre d'absorption.

Si l'on épuise la bile d'homme ou de chien par de l'acide chlorhydrique, on obtient une solution rouge, qui donne la bande d'absorption γ très-distinctement. Les alcalis font virer cette solution au jaune; en même temps on aperçoit une nouvelle raie δ entre F et G. Le chloroforme enlève la matière colorante à la solution acide; et par l'évaporation on obtient un résidu rouge, soluble dans le chloroforme, dans l'alcool et dans l'eau; cette dernière solution précipite par l'acétate de plomb et le chlorure de calcium.

L'urine normale renferme un pigment tout à fait semblable au dernier; en précipitant l'urine par l'acétate de plomb et en décomposant le précipité par les acides sulfurique ou oxalique, on a une dissolution montrant la bande d'absorption γ, qui se transforme en δ par une addition de soude. L'urine des malades atteints de fièvre donne directement ces réactions.

Sur l'innocuité de la coralline, par M. GUYOT (1).

L'auteur arrive aux mêmes conclusions que M. Landrin.

La coralline n'est pas vénéneuse même à forte dose.

Son action est nulle même lorsqu'on la met directement en contact avec le sang.

Recherches sur l'action physiologique des stannéthyles et des stanméthyles, par MM. F. JOLYET et André CAHOURS (2).

Ces recherches ont porté : 1° sur les iodure, chlorure et sulfate de distannéthyle; 2° sur les composés correspondants du tristannéthyle; 3° sur le peréthylure d'étain. Les sulfates sont plus solubles et moins irritants que les chlorures.

Les auteurs résument ainsi leur travail. Ces composés de l'étain portent tous leur action sur les centres nerveux, dont ils engourdissent les propriétés en produisant un état de stupeur tout particulier, mais à des degrés divers. Les plus stupéfiants, à dose égale, sont les sels de tristannéthyle, puis le peréthylure d'étain, et en dernier lieu les sels de distannéthyle. Ces derniers composés jouissent surtout de propriétés purgatives énergiques. Tous ces composés altèrent plus ou moins la

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 388.
(2) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1276.

constitution du sang, qui devient moins coagulable. Dans quelques cas même (sulfate de tristannéthyle) le sang a perdu toute coagulabilité et se sépare, au sortir de la veine, en serum et en globules qui sont cohérents entre eux.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur un nouveau procédé de fabrication de la fonte, par M. PONSARD (1).

L'auteur, préoccupé des inconvénients de toute sorte que présente le haut fourneau, a cherché à remplacer cet engin métallurgique par un appareil plus simple, plus maniable, moins coûteux et permettant d'extraire à volonté du minerai de fer, avec une économie considérable de combustible, un métal plus ou moins carburé. Sur la sole d'un four à gaz on place une série de creusets verticaux de 20 centimètres de diamètre et de 1 mètre de hauteur. Ces creusets, percés à leur partie inférieure, sont en matière extrêmement réfractaire ; ils traversent la voûte du four, et leur extrémité supérieure par laquelle ils reçoivent le minerai se trouve ainsi à l'air libre. Leur partie inférieure repose sur la sole dans laquelle on a pratiqué des rigoles en pente, aboutissant à un bassin qui occupe le milieu du four. Dans chacun de ces tubes-creusets on a versé un mélange de minerai, de castine et de charbon, ce dernier corps en quantité seulement suffisante pour provoquer les réactions chimiques (environ 12 p. 100) Quinze heures après la charge, on a extrait par un trou de coulée environ 1000 kilog. de fonte d'excellente qualité ; douze heures après on a fait une seconde coulée, etc.

D'après l'auteur, l'opération serait plus rapide que dans le haut fourneau et exigerait trois fois moins de combustible.

Purification économique du zinc contenant du fer, par M. W. H. CHANDLER (2).

Le zinc qui sert au zingage du fer est fondu dans de grandes chaudières en fonte, dont les parties exposées directement à la flamme sont bien vite corrodées. Il se forme un alliage de zinc et de fer, qui

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 177.
(2) *Chemical News*, 1869, t. XX, p. 175. Octobre 1869.

tombe au fond, étant plus lourd que le zinc, et qui est enlevé de temps en temps. Une autre partie de cette substance provient de la galvanisation même du fer. La composition de l'alliage change avec la température du zinc. L'auteur a trouvé en moyenne

94,21Zn, 5,23Fe, 0,42Pb et 0,14Sn.

Pour retirer le zinc de ces résidus, on était obligé de les distiller; mais l'auteur indique un autre procédé plus simple, qui consiste à fondre l'alliage dans une chaudière en fonte, d'élever la température presque jusqu'à la volatilisation du zinc et de refroidir ensuite le fond de la chaudière; alors un alliage de zinc et de fer, plus riche en fer et moins fusible, tombe au fond, tandis que le métal du haut est bien plus pur. Le métal du haut et celui du fond sont soumis séparément au même traitement, qui transforme le premier en un bon produit commercial, ne contenant qu'un dixième pour cent de fer. Le dernier résidu contient 90,5 p. 0/0 de zinc et 9,5 p. 0/0 de fer; il cristallise dans le système du prisme hexagonal. Par une nouvelle fusion de l'alliage on obtient encore du zinc, mais elle demande une température tellement élevée qu'on ne l'effectue pas en pratique et qu'on préfère distiller les résidus.

Moyen d'enlever le silicium au fer, par M. J. Palmer BUDD (1).

L'auteur propose de faire couler la fonte blanche siliceuse au sortir du haut fourneau dans des moules enduits d'hématite rouge. Il s'établit un bouillonnement et un dégagement de gaz brûlant avec une flamme blanche. En même temps il se forme une scorie ferrugineuse restant en partie mélangée à la masse métallique. La teneur en silicium se trouve ainsi abaissée de 1 p. $^0/_0$ à 1/500 p. $^0/_0$.

Recherches sur les alliages, par M. Alfred RICHE (2).

Il n'est question dans ces recherches que des alliages de cuivre et d'étain. La liquation y est très-faible lorsqu'on opère sur des barreaux de 12 à 15 centimètres de longueur, lors même qu'on les maintient pendant plusieurs heures à une température un peu supérieure à leur point de fusion. Pour manifester la liquation, il faut agiter la matière, au moment de la solidification, de façon à pouvoir écouler les dernières gouttes restées liquides. Même dans ces conditions la liquation n'a

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCIV, p. 335.
(2) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1138, et LXIX, p. 343 et 985.

pas lieu dans les alliages contenant un équivalent d'étain pour 3 et 4 de cuivre ; mais à mesure qu'on s'éloigne de ces alliages la liquation apparaît, et elle devient très-forte lorsque les métaux sont unis dans des proportions très-différentes de celles que nous venons d'indiquer.

Il y a toujours contraction lorsqu'on allie le cuivre et l'étain. Divers expérimentateurs avaient obtenu des résultats contradictoires sur la marche et sur la valeur de cette contraction ; l'auteur attribue ces divergences à ce que l'on avait exécuté les déterminations sur des barreaux, parce qu'il est à peu près impossible d'éviter des soufflures, et que, de plus, la contexture du métal varie considérablement avec la nature de l'al iage.

L'auteur, après avoir reconnu cette cause d'erreur, a pris la densité de 15 alliages différents formés en proportions atomiques, et il a constaté que le maximum de contraction a lieu lorsque l'étain et le cuivre sont unis dans le rapport de 1 équivalent du premier pour 3 équivalents du second ; ce dernier fait avait été observé par MM. Calvert et Johnston. La densité du composé $SnCu^3$ est supérieure à celle des autres alliages de cuivre et d'étain plus riches en cuivre, et à celle du cuivre, le plus dense des deux métaux dont il est formé.

Il résulte des faits précédents qu'il est impossible de déterminer le point de fusion de ces alliages, à l'exception de $SnCu^3$ et de $SnCu^4$, puisqu'ils se décomposent avant de se solidifier. On a eu recours, pour prendre le point de solidification de ces deux corps, au pyromètre thermo-électrique de M. Edm. Becquerel. Les résultats ont été comparables, et il en résulte que la solidification de ces deux alliages s'opère à une température intermédiaire entre le point de fusion de l'antimoine et le point d'ébullition du cadmium. De nombreuses déterminations ont été faites spécialement sur le composé $SnCu^3$, et elles conduisent à admettre que ce corps se solidifie entre 660° et 670°.

L'auteur a fait des expériences comparatives sur les effets de la trempe et du recuit sur l'acier et sur les bronzes, et il a établi notamment que le bronze des instruments sonores, formé environ de 80 de cuivre et de 20 d'étain, éprouve des effets tout à fait différents de ceux que l'on observe avec l'acier. Tandis que la trempe diminue la densité de l'acier, elle augmente la densité du bronze ; fait qui n'a rien que de naturel puisque la trempe durcit l'acier tandis qu'elle adoucit le bronze. Quant au recuit, il augmente la densité de l'acier trempé et il diminue au contraire la densité du bronze trempé.

Parmi les autres résultats obtenus par l'auteur, il en est un par le-

quel on peut expliquer pourquoi, jusqu'à ce jour, on n'est pas parvenu dans les pays européens à fabriquer des tamtams et des cymbales avec le bronze qui sert en Chine et en Turquie à la confection de ces instruments. Lorsque l'on soumet un métal au choc du balancier, la densité s'accroit, et le travail ne pourrait pas être continué si on ne réchauffait pas le métal; cela fait, on peut frapper le métal de nouveau. L'auteur s'est assuré qu'après cinq ou six frappes et cinq à six recuits une lame ou un barreau d'acier, de cuivre, d'or, d'argent se retrouvent sensiblement avec leur densité première. Au contraire, si l'on opère sur du bronze à 80 p. $^0/_0$ de cuivre, la densité, qui s'est accrue par la percussion, ne diminue pas sous l'influence de la chaleur, de sorte que l'état du métal devient de plus en plus anormal et qu'il doit nécessairement en résulter la rupture si l'on poursuit le travail. L'auteur en a conclu que le seul moyen de réussir dans la fabrication des instruments sonores doit être dans un *martelage à chaud*. Dès 1833, un missionnaire avait annoncé à M. St. Julien que la fabrication des tamtams en Chine se fait à chaud; Darcet avait nié qu'il en fût ainsi parce que, disait-il, le bronze à 80 p. $^0/_0$ de cuivre est encore plus cassant à chaud qu'à froid. Devant ces contradictions l'auteur s'est proposé de rechercher où était la vérité, et il a préparé des lames épaisses de ce bronze qu'il a soumis à l'action du marteau à main, du marteau mécanique et du laminoir. Ce bronze, cassant à froid comme du verre, est beaucoup moins aigre vers 300°, et au rouge sombre il se travaille aussi facilement sous le marteau que le fer ou le bronze d'aluminium. L'action du laminoir est plus saillante encore parce que le métal se refroidit si vite sous le marteau que l'on est obligé de le réchauffer d'instant en instant, tandis qu'au laminoir on peut, tant cet alliage est malléable, donner des passes très-fortes et amener, en trois ou quatre opérations, une lame de l'épaisseur de 2 centimètres à celle de 2 à 3 millimètres. Les feuilles obtenues par le laminage et le martelage à chaud ont l'aspect des tamtams chinois et sont douées d'une grande sonorité.

Nouveau vernis noir durable pour fer, par M. WEISZKOPF (1).

On ajoute de l'acide sulfurique goutte à goutte à de l'essence de térébenthine en agitant continuellement, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition d'acide sulfurique ne produise plus de précipité noir. On lave alors le produit à l'eau à plusieurs reprises pour enlever l'acide sulfu-

(1) *Chemical News*, t. xx, p. 177. Octobre 1869.

rique, et on verse le tout sur un filtre en toile; la masse noire est employée après l'écoulement de l'eau, ou si elle est trop épaisse, on ajoute un peu d'essence de térébenthine. Immédiatement après l'application du vernis sur le fer, les pièces sont séchées à une température modérée, et frottées après le séchage avec une étoffe en laine, mouillée avec de l'huile de lin.

D'après l'auteur, non-seulement le vernis couvre la surface, mais il se combine avec le fer, et de là provient sa grande solidité.

Sur un nouveau procédé pour donner un enduit noir au zinc, par M. BOETTGER (1).

L'auteur indique le procédé suivant pour donner aux feuilles de zinc, qui servent à la couverture des toits, la couleur des ardoises. On dissout 1 partie de cendres de cuivre dans de l'eau régale, on ajoute 64 parties d'eau et on filtre. On trempe les feuilles de zinc bien décapées dans cette solution pendant quelques instants, on les lave à l'eau et on les laisse sécher. Après cela on les plonge de même pendant quelques instants dans une dissolution de 2 parties d'asphalte naturel et de 1 partie de poix noire, dans 12 parties de benzine ou d'huile légère du goudron de houille. Après le séchage, on les frotte avec une étoffe de coton.

Sur un réactif très-sensible des alcalis, surtout de l'ammoniaque, par M. BOETTGER (2).

L'alcannine est une matière rouge, qu'on extrait de la racine d'alcanna; elle possède la propriété de bleuir par la moindre trace d'un alcali. L'auteur dissout l'alcannine dans de l'alcool absolu et en imprègne des bandes de papier de Berzelius, les fait sécher et les conserve dans des flacons bien bouchés. On peut démontrer très-facilement au moyen de ce papier la présence de l'ammoniaque dans la fumée de tabac ou dans le gaz de l'éclairage.

Procédé pour la conservation des carènes de navires, par MM. DEMANCE et BERTIN (3).

Le principe est toujours celui de Davy. Dans ce système le navire est transformé en une espèce de pile à auges; des réservoirs en zinc

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 46. Juin 1869.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 46. Juin 1869.
(3) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 277.

sont disposés, sous forme de tuyaux ou de caisses, sur les flancs intérieurs, en des endroits choisis d'après l'aménagement.

Ces réservoirs en communication avec la coque sont remplis d'eau de mer tous les jours. Des lames de zinc entrecroisées circulent dans l'intérieur du navire et en relient les différentes parties avec ces réservoirs. Par suite de son oxydation, le zinc s'électrise négativement et transmet cet état à la coque du navire, qui devient alors une sorte d'électrode négative immense.

Sur la fermentation acétique de l'alcool méthylique, par M. A. BÉCHAMP (1).

L'auteur a mis en réaction le 5 septembre 1868 :

Alcool méthylique, 120 gr.; pulpe de foie de mouton frais, 22 gr.; craie de Sens, 250 gr.; eau, 14 litres.

Le 15 juin 1869 l'appareil a été ouvert. On a isolé 42 gr. d'acide acétique, environ 6 gr. d'acides gras odorants et volatils, et de petites quantités d'acide formique.

C'est donc l'acide acétique qui est le terme dominant (2).

De la fabrication des phosphates assimilables et de la production de la gélatine au moyen de l'acide sulfureux, par M. A. BOBIERRE (3).

La solution d'acide sulfureux attaque les phosphates réfractaires aux influences du sol et les change en phosphates assimilables. Elle blanchit d'une manière parfaite la gélatine.

Moyen pour empêcher les soubresauts pendant l'ébullition de certains liquides, par M. HUGO MULLER (4).

L'auteur propose d'ajouter au liquide une très-petite quantité d'amalgame de sodium ou d'un alliage de sodium et d'étain.

Ce moyen réussissait surtout pour l'alcool méthylique.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 210.

(2) Il y a plus de trois ans que j'ai observé la transformation de l'esprit de bois en acide acétique dans les circonstances suivantes. J'avais prié M. Aguettant, fabricant de vinaigres par la méthode allemande, de remplacer dans un de ses appareils l'esprit de vin par l'esprit de bois.

L'expérience réussit bien, et on obtint de l'acide acétique ne renfermant que des quantités faibles d'acide formique et conservant l'odeur désagréable des huiles qui souillent la pureté de l'esprit de bois du commerce. (*A. Riche.*)

(3) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 205.

(4) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCIV, p. 41.

Sur une nouvelle réaction du phénol, par M. C. CRUMP (1).

En mettant de la potasse dans une solution de phénol dans le chloroforme, on voit la potasse se couvrir d'une couche rougeâtre qui se dissout peu à peu dans le liquide. Il y a une élévation considérable de température, et la réaction se fait à froid jusqu'à ce que le mélange, qui était rose d'abord, soit devenu brun et épais; alors on chauffe doucement pour terminer la réaction. Le produit final constitue une masse brune soluble dans les alcalis et reprécipitable par les acides. Elle paraît être un mélange de deux corps; le premier se dissout facilement dans le carbonate de potasse, et moins facilement dans l'acide sulfurique; l'eau précipite de cette solution une substance semblable à l'acide rosolique. Le second est peu soluble dans les alcalis, mais très-soluble dans l'acide sulfurique, formant une liqueur brune que l'eau ne précipite pas.

En remplaçant le chloroforme par le tétrachlorure de carbone, on n'observe aucune réaction à froid; mais à 100°, le liquide prend la couleur de l'acide rosolique.

La créosote fournit un produit dont la solution dans l'acide sulfurique concentré possède une couleur cramoisie très-intense; en ajoutant de l'eau à cette solution, il se forme un précipité d'un vert sale.

A côté de cette différence, la substance obtenue avec le phénol colore en brun la soie ou la laine, tandis que celle dérivant de la créosote ne possède pas de pouvoir colorant.

Sur la détermination de l'eau dans l'amidon, par M. C. SCHEIBLER (2).

L'alcool de 85,75 p. % (densité à 15°,56=0,8339) enlève de l'eau à l'amidon, mais il ne paraît pas le déshydrater complétement; l'amidon retient 11,4 p. % d'eau (3). Si on traite, au contraire, de l'amidon contenant moins que 11,4 p. % d'eau par l'alcool à 85,75 p. %, l'amidon enlève de l'eau au dernier. Dans le premier cas la densité de l'alcool a augmenté, dans le second elle a diminué.

Partant de ces données, l'auteur décrit une méthode très-simple pour déterminer la quantité d'eau contenue dans l'amidon. Cette méthode donne des approximations de 0,5 p. %; elle est par conséquent très-suffisante pour la pratique.

(1) *Chemical News*, t. XX, p. 126. Sept. 1869.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 170.

(3) Un hydrate d'amidon de la formule $C^{12}H^{20}O^{10} + 2H^2O$ renfermerait 10 p. % d'eau.

L'auteur s'est assuré que l'amidon commercial ne renferme que des quantités infiniment petites de matières solubles dans l'alcool.

Pour faire la détermination, on introduit 100cc d'alcool (83gr,4) à 85,75 p. % dans un flacon bouché à l'émeri, on ajoute 41gr,7 d'amidon et on laisse les deux substances en contact pendant une heure, en agitant de temps en temps. Alors on filtre et on détermine la densité du liquide filtré au moyen d'un aréomètre.

Voici un tableau qui indique, pour les différentes densités qu'acquiert l'alcool, la quantité d'eau correspondante :

DENSITÉ DE L'ALCOOL EMPLOYÉ 0,8339. TEMPÉRATURE 15°,86.

Eau p. 100.	Densité de l'alcool.	Eau p. 100.	Densité de l'alcool.	Eau p. 100.	Densité de l'alcool.
0	0,8226	22	0,8455	44	0,8643
1	0.8234	23	0,8465	45	0,8651
2	0,8243	24	0,8474	46	0,8657
3	0,8253	25	0,8484	47	0,8665
4	0,8262	26	0,8493	48	0,8673
5	0,8271	27	0,8502	49	0,8680
6	0,8281	28	0,8511	50	0,8688
7	0,8291	29	0,8520	51	0,8695
8	0,8300	30	0,8529	52	0,8703
9	0,8311	31	0,8538	53	0,8710
10	0,8323	32	0,8547	54	0,8716
11	0,8335	33	0,8555	55	0,8723
12	0,8346	34	0,8563	56	0,8731
13	0,8358	35	0,8571	57	0,8738
14	0,8370	36	0,8579	58	0,8745
15	0,8382	37	0,8587	59	0,8753
16	0,8394	38	0,8595	60	0,8760
17	0,8405	39	0,8603	61	0,8767
18	0,8416	40	0,8612	62	0,8775
19	0,8426	41	0,8620	63	0,8783
20	0,8436	42	0,8627	64	0,8791
21	0,8446	43	0,8635	65	0,8798

Pour pouvoir se passer de ce tableau, l'auteur a construit un aréomètre spécial qui indique directement la quantité centésimale d'eau contenue dans l'amidon. A cet aréomètre est ajouté un thermomètre qui permet de corriger l'influence de la température.

Décortication chimique des céréales, par M. WEISS (1).

Pour arriver à ce résultat, M. Weiss emploie l'humectation des grains par une solution alcaline. Cette opération se fait avant la mou-

(1) *Moniteur scientifique*, t. XII, p. 23.

ture ou pendant les nettoyages. On prend 332 grammes de soude caustique et 7 kilogrammes d'eau pour 100 kilogrammes de grain. L'addition d'une faible proportion d'alun ou de sel de cuisine ou l'emploi d'une eau calcaire donnent aussi de très-bons résultats.

Le liquide employé par M. Weiss dilate particulièrement les tissus de l'enveloppe extérieure, ce qui leur permet de se détacher à la moindre friction.

Sur les huiles de houille dont le point d'ébullition est voisin de 200 degrés, par **M. ROMIER** (1).

L'auteur a opéré sur 16 litres d'huile; il est arrivé à en enlever la naphtaline, les phénols et les alcalis par l'agitation plusieurs fois renouvelée, à froid et à chaud, de l'huile avec de l'acide sulfurique concentré. De 16 litres on a retiré 4 litres d'huile purifiée bouillant de 170 à 225 degrés, et on en a extrait trois liquides bouillant d'une façon constante, le premier de 176 à 179 degrés, le second de 196 à 198 degrés, le troisième de 200 à 225 degrés.

Ces substances sont incolores, plus légères que l'eau, d'une odeur assez agréable quoique ayant une certaine analogie avec celle de l'essence de térébenthine.

La première de ces huiles donne des nombres qui correspondent à la formule $C^{20}H^{16.5}$, et non à celle du cumène, et la troisième à $C^{20}H^{20.5}$, et non à celle du cymène; la seconde n'a pas été analysée.

On a traité ces liquides par l'acide azotique fumant en excès et par petites parties. Il n'y a pas de dégagement nitreux; il s'est formé deux couches de liquides : la couche supérieure est composée d'hydrures forméniques, la couche inférieure est formée surtout par l'acide excédant. Cet acide ayant été décanté dans des assiettes et abandonné pendant plusieurs jours à l'air, il s'est formé de beaux cristaux. Ceux que donne l'huile bouillant aux températures inférieures sont de longues aiguilles blanches, fondant vers 86 degrés, comme le dinitromésitylène, et répondant à la formule du dinitrocumène

$$C^{18}H^{10}(AzO^4)^2;$$

ceux que fournit le produit bouillant aux températures les plus élevées sont de petits prismes durs, blancs, fusibles au-dessus de 100°; ils ont la composition du dinitrocymène $C^{20}H^{12}(AzO^4)^2$.

L'auteur conclut son travail ainsi :

1° Il est possible de priver les huiles de houille de la naphtaline par

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1482.

l'agitation prolongée avec de l'acide sulfurique sous l'influence de la chaleur.

2° Les huiles de houille renferment des hydrocarbures analogues aux essences de pétrole; on en a retiré jusqu'à 10 p. %.

3° Ces hydrures semblent former des combinaisons avec les homologues de la benzine et retarder leur point d'ébullition.

Sur le rouge de xylidine, par M. A. W. HOFMANN (1).

De la xylidine pure, bouillant à 112°, ne produit pas de matière colorante lorsqu'on la traite par les agents oxydants; il en est de même si on la mélange à de la toluidine et qu'on la traite par les agents générateurs de la rosaniline. Mais si on la mélange à de l'aniline pure (qui seule ne produit pas de matière colorante) et qu'on la traite de même, on obtient une belle matière colorante rouge cramoisi qui renferme sans doute

$$C^{22}H^{23}Az^3,H^2O = C^6H^7Az + 2C^8H^{11}Az + H^2O - 3H^2.$$

Sur le rouge de naphtaline, par M. A. W. HOFMANN (2).

Ce produit, qui a été mis par M. Scheurer-Kestner à la disposition de l'auteur, est obtenu en principe en faisant agir la naphtylamine sur une matière colorante dérivée de la naphtylamine elle-même, et obtenue autrefois par MM. Scheurer-Kestner et Richard (3); cette matière colorante devient bleue au contact des acides, jaune orange au contact des alcalis.

Le rouge de naphtaline ne le cède en rien comme éclat aux couleurs d'aniline et offre plus de solidité, seulement elle perd tout éclat dans les tons foncés. C'est une poudre brun-noir, confusément cristalline, qui se dissout dans l'alcool avec une coloration rouge intense. Cette solution ne dépose rien par le refroidissement, mais par l'évaporation elle abandonne de belles aiguilles vertes à éclat métallique, insolubles dans l'éther qui les précipite de leur solution alcoolique, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles à froid, mais ne cristallisant pas par le refroidissement de la solution aqueuse bouillante. C'est le chlorure d'une base; après plusieurs cristallisations, la quantité de chlore est constante.

La solution alcoolique concentrée de cette substance présente un caractère bien distinctif : lorsqu'on en verse quelques gouttes dans de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 377.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 371 et 412.
(3) Voir *Répertoire de Chimie appliquée*, t. III, p. 313.

l'alcool renfermé dans une éprouvette, il paraît, par réflexion, se produire un précipité; mais si on regarde le liquide par transparence, on voit qu'il est parfaitement limpide et de couleur rose. Cet effet est surtout frappant lorsqu'on l'observe à la lumière directe du soleil.

On peut faire bouillir cette matière colorante avec de l'ammoniaque ou de la potasse sans lui enlever de chlore; il faut, pour mettre la base en liberté, faire digérer la matière avec de l'oxyde d'argent.

Les analyses du chlorhydrate, du chloroplatinate et du picrate montrent que cette base renferme $C^{30}H^{21}Az^3$; elle résulte d'une condensation de la molécule de naphtylamine et d'une élimination d'hydrogène :

$$3C^{10}H^9Az - 3H^2 = C^{30}H^{21}Az^3.$$

Le *chlorhydrate*, séché à 100°, renferme

$$C^{30}H^{21}Az^3,HCl + H^2O;$$

le *chloroplatinate*, séché à 100°, est

$$(C^{30}H^{21}Az^3,HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O;$$

enfin le *picrate*, également séché à 100°, a pour composition

$$C^{30}H^{21}Az^3,C^6H^3(AzO^2)^3O + H^2O.$$

On voit que tous ces sels retiennent de l'eau à 100°; il est probable que la base elle-même renferme à 100° $C^{30}H^{21}Az^3,H^2O$.

M. Durand, de la maison Clausel à Bâle, qui fabrique également le rouge de naphtaline, a communiqué à l'auteur un produit intermédiaire de la préparation de ce rouge. Ce produit est l'*azodinaphtyldiamine* de MM. Perkin et Church, $C^{20}H^{15}Az^3$, qui se forme par l'action de l'acide nitreux sur la naphtylamine et qui, traitée par la naphtylamine, fournit du rouge de naphtaline :

$$\underset{\text{Naphtylamine.}}{2C^{10}H^9Az} + HAzO^2 = \underset{\text{Azodinaphtyldiamine.}}{C^{20}H^{15}Az^3} + 2H^2O$$

$$\underset{\text{Azodinaphtyldiamine.}}{C^{20}H^{15}Az^3} + C^{10}H^9Az = \underset{\text{Rouge de naphtaline.}}{C^{30}H^{21}Az^3} + H^3Az$$

Dans cette dernière réaction, il se dégage en effet beaucoup d'ammoniaque. L'auteur a également fait agir sur l'azodinaphtyldiamine de l'aniline et de la toluidine qui réagissent de la même manière et qui produisent des matières colorantes rouges renfermant évidemment $C^{26}H^{19}Az^3$ et $C^{27}H^{21}Az^3$, et présentant le même phénomène de fluorescence que le rouge de naphtaline.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 7 JANVIER 1870.

Présidence de M. Schutzenberger.

Sont nommés membres non résidants MM. DARMSTAEDTER et TIMIRIASEF.

Correspondance imprimée : *Notices de minéralogie italienne*, par M. BOMBICCI, en italien.

Nouvelle méthode de préparation de l'acide azotique anhydre, par MM. ODET et VIGNON.

Les nos 81, 82 et 83 du *Journal de l'Agriculture* de M. BARRAL.

Les nos 51 (1869) et 1 (1870) du *Journal d'agriculture pratique* de M. LECOUTEUX.

Sur une nouvelle matière organique contenue dans l'urine des diabétiques, par M. P. BURRESI.

Influence de l'eau sur les doubles décompositions salines, par M. MARIGNAC.

M. GRIMAUX présente à la Société, au nom de M. L. Gautier, un exemplaire de l'ouvrage de MM. Neubauer et Vogel : *De l'urine et des dépôts urinaires*, traduit par M. L. GAUTIER.

La Société procède au renouvellement partiel de son Bureau et de son Conseil, pour l'année 1870.

M. Friedel est élu président pour l'année 1870.

MM. Lamy et Lauth sont élus vice-présidents.

M. Jungfleisch est nommé archiviste.

Election des secrétaires : MM. Bouis et Willm sont réélus.

MM. Salet et Terreil sont nommés vice-secrétaires.

Sont nommés membres du conseil : MM. de Clermont, Gautier, Personne, F. Le Blanc et Wyrouboff.

Le bureau et le conseil de la Société sont donc ainsi constitués pour 1870 :

Président d'honneur,	MM.	Dumas.
Président annuel,		Friedel.
Vice-Présidents,		H. Deville, Schutzenberger, Lamy et Lauth.
Secrétaires,		Bouis et Willm.
Vice-Secrétaires,		Salet et Terreil.
Trésorier,		Caventou.
Archiviste,		Jungfleisch.
Membres du Conseil,		Carlet, de Clermont, Clœz, Debray, Arm. Gautier, Grimaux, Le Blanc, Personne, Thiercelin, Troost, Wurtz et Wyrouboff.
Membres du Conseil non résidants,		Dessaigne, Favre, Kuhlmann et Malaguti.

SÉANCE DU 21 JANVIER 1870.

Présidence de M. Friedel.

MM. Carles, préparateur à l'École de pharmacie, et P.-L. Mabille, sont nommés membres résidants.

Correspondance imprimée :

Journal d'agriculture pratique de M. Lecouteux (n° 3).

Journal de l'Agriculture de M. Barral (n° 85).

M. Terreil présente la suite de ses recherches sur le traitement des minéraux par les dissolutions salines; il fait connaître l'action des sulfures alcalins sur les sulfures métalliques naturels. Le sulfure d'antimoine est aisément dissous, le réalgar l'est incomplétement, l'étain sulfuré et le molybdène sulfuré ne se dissolvent pas. Le sulfure de nickel se dissout lentement dans le sulfure alcalin; il en est de même des pyrites magnétique et blanche, tandis que la pyrite jaune est inattaquable. Tous les minéraux renfermant des sulfures d'arsenic et d'antimoine, comme l'argent rouge, la jamesonite, etc., sont décomposés par le sulfure alcalin. Les minéraux tels que le mispickel, au contraire, qu'on peut regarder comme un arséniure métallique uni à un sulfure, ne sont pas attaqués.

M. Personne entretient la Société de la préparation de l'hydrate de chloral. Le produit obtenu par M. Roussin, qui fond à 50° et non à 56°, comme l'indique l'auteur, et qui bout à 115°-116°, n'est pas de l'hydrate, mais bien un alcoolate de chloral, $C^4HCl^3O^2.C^4H^6O^2$ (1), constituant une espèce d'acétal. Le meilleur procédé pour préparer l'hydrate

(1) $C = 6$, $H = 1$, $O = 8$, $Cl = 35.5$.

de chloral est celui de M. Dumas, qui donne un rendement de 185 p °/ de l'alcool employé, tandis que le procédé de M. Roussin ne fournit que 80 p. °/₀ de produit (alcoolate de chloral).

M. Wurtz ne pense pas qu'on puisse assimiler l'alcoolate de chloral à l'acétal; il vaut mieux l'envisager comme analogue à l'hydrate.

M. Thiercelin, au nom d'une commission composée de MM. Troost, Schutzenberger et Thiercelin, lit le rapport sur les comptes du trésorier pendant l'exercice de 1869. Sur la proposition du rapporteur, la Société vote, à l'unanimité, des remercîments à M. Caventou, son trésorier.

M. Friedel s'est occupé, avec M. Ladenburg, des produits d'oxydation de l'acétone; parmi ces produits se trouve, en petite quantité, un acide qui, d'après ses réactions, paraît être l'acide mésoxalique.

M. Wurtz entre dans quelques considérations sur la nature et sur la synthèse des acides organiques qu'on peut obtenir en partant des hydrocarbures chlorés, par l'action de l'éther chloroxycarbonique, en présence du sodium.

Le bromure de benzyle, traité par l'éther chloroxycarbonique et l'amalgame de sodium, fournit, après un traitement convenable, un acide complexe, cristallisable en belles aiguilles et qui renferme $C^{15}H^{14}O^{2}$; c'est de l'acide dibenzylcarboxylique résultant de l'action de 1 molécule d'éther chloroxycarbonique sur 2 molécules de chlorure de benzyle. Le sel de chaux de cet acide fournit, par la distillation sèche, deux hydrocarbures, le *dibenzyle* $C^{14}H^{14}$ et le *stilbène* $C^{14}H^{12}$.

La Société, sur la proposition de M. le président, décide qu'une lettre sera adressée à M. Pasteur, pour lui exprimer les regrets qu'elle éprouve de ce que l'état de sa santé ne lui ait pas permis d'occuper le fauteuil pendant la période présidentielle de 1869, et pour lui transmettre les vœux qu'elle forme pour son prochain rétablissement.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur les équilibres chimiques entre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, par M. BERTHELOT.

La décomposition de l'acide carbonique par l'étincelle fut d'abord observée au moment des discussions que souleva la chimie pneumatique, à la fin du XVIIIe siècle, et invoquée comme une preuve de l'existence de l'hydrogène (alors confondu avec l'oxyde de carbone)

dans le charbon (1). Elle a été souvent citée à cause de l'opposition singulière qui existe entre la combinaison de l'oxyde de carbone avec l'oxygène et la régénération de ces mêmes gaz, sous une même influence, celle de l'étincelle. J'ai été conduit à reprendre l'étude de ces phénomènes, dans le cours de recherches entreprises pour vérifier par une méthode nouvelle les lois de rapports simples et discontinus observées par M. Bunsen lors du partage de l'oxygène entre deux gaz combustibles. J'ai étudié la décomposition de l'acide carbonique, celle de la vapeur d'eau et la réaction prolongée de l'étincelle sur divers mélanges d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'oxygène, de vapeur d'eau et d'acide carbonique. Voici d'abord les faits; puis j'exposerai les conséquences théoriques qui me semblent en découler.

I. *Décomposition de l'acide carbonique.*

1. Le gaz acide carbonique, traversé par une série d'étincelles d'induction, se décompose rapidement : la décomposition atteint un certain terme; puis elle rétrograde, augmente de nouveau, diminue, et ainsi de suite, sans tendre vers aucune limite fixe. C'est ce que montre le tableau suivant, qui exprime le volume des gaz non absorbables par la potasse (oxyde de carbone et oxygène) contenus dans 100 volumes du mélange analysé; j'opérais sur 200 centimètres cubes de gaz, avec de fortes et longues étincelles, développées par une bobine de Ruhmkorff alimentée par six éléments Bunsen; les échantillons étaient prélevés de temps en temps et analysés :

Après 5	minutes	13,0
12	»	10,0
14	»	9,5
24	»	7,5
39	»	5,5
54	»	10,0
99	»	12,5
84	»	7,0
110	»	6,0
128	»	6,0
143	»	5,0
153	»	7,0
163	»	10,0

Le rapport 2 : 1 entre l'oxyde de carbone et l'oxygène produit a été vérifié chaque fois. Il ne subsiste que si l'étincelle jaillit entre des fils

(1) Voir les expériences de Monge et de Van Marum à l'article *Air* de la *Chymie* dans l'*Encyclopédie méthodique*, p. 750; 1789. — W. Henry, *Philosophical Transactions*, p. 202; 1800. — Buff et Hofmann, *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XII, p. 282; 1859.

de platine placés à une grande distance du mercure; autrement une partie de l'oxygène est absorbée par le mercure, phénomène que l'on peut manifester dès les premières étincelles, en faisant jaillir celles-ci entre la surface du mercure et un fil de platine.

Ainsi, l'acide carbonique est décomposé par l'étincelle; mais la décomposition ne dépasse pas un certain terme, parce que l'oxyde de carbone et l'oxygène tendent à se recombiner, ce que l'on savait déjà. Mais les essais précédents établissent en outre ce résultat très-important, à savoir : que *la décomposition de l'acide carbonique ne tend vers aucune limite fixe,* contrairement à ce qui arrive dans la décomposition de l'acétylène (1) et dans diverses autres réactions. Cette absence de limite fixe indique l'existence simultanée de deux actions contraires, mais indépendantes : j'y reviendrai plus loin.

2. Les termes extrêmes entre lesquels oscille la décomposition ne présentent eux-mêmes rien de constant; ils dépendent de la longueur et de l'intensité des étincelles, comme le montre le tableau suivant, comparé à celui qui précède :

	Courtes étincelles.	Étincelles très-courtes et faibles (2).
Après 10 minutes	14,0	»
15 »	»	6,0
25 »	18,0	»
35 »	19,0	13,5
60 »	1,5	29,0
82 »	24,0	2,0

Ces chiffres mettent en évidence une décomposition progressive, suivie d'une recombinaison. D'après MM. Buff et Hofmann, la recombinaison aurait lieu avec explosion. Je n'ai jamais observé ce phénomène ; mais je pense qu'il pourrait avoir lieu avec des étincelles encore plus faibles que celles des expériences précédentes, attendu que le chiffre de 29 centièmes est très-voisin de la limite de combustion explosive.

3. En effet, un mélange de 2 volumes d'oxyde de carbone et de 1 volume d'oxygène, ajouté avec un excès convenable d'acide carbonique, cesse de faire explosion : il suffit que l'acide carbonique forme plus des 60 ou 65 centièmes du volume total. La limite oscille d'ailleurs un peu, suivant l'intensité des étincelles L'oxyde de carbone et l'oxygène réunis forment ici 35 à 40 centièmes du mélange total, chiffre voisin du nombre 29 signalé plus haut.

(1) Voir *Bulletin*, t. XI, p. 161.
(2) Deux éléments Bunsen.

Ces observations m'ont ramené à l'étude de la limite de composition des mélanges explosifs formés d'oxyde de carbone et d'oxygène, étude indispensable pour achever de définir les équilibres qui se produisent entre le carbone et l'oxygène.

4. J'ai d'abord vérifié les indications de Dalton, d'après lequel l'explosion cesse d'avoir lieu dans un mélange des deux gaz, renfermant moins du cinquième ou plus des quatorze quinzièmes de son volume d'oxyde de carbone. Ces limites varient un peu avec l'intensité de l'étincelle. En outre, et pour un même mélange limite, la combustion est tantôt complète, tantôt plus ou moins incomplète. Par exemple, un mélange formé de :

Oxyde de carbone	18,6
Oxygène	81,4

a brûlé avec flamme, tout l'oxyde de carbone étant changé en acide carbonique, dans une expérience; tandis que dans une autre, il s'est formé seulement 10,0 d'acide carbonique. Mêmes résultats avec les mélanges limites où l'oxyde de carbone domine; ou bien encore l'oxyde de carbone et l'oxygène étant en présence d'un excès d'acide carbonique. Ces variations sont dues à l'action réfrigérante du gaz excédant.

5. Mais la combinaison peut-elle être produite au-dessous de la limite de combustion explosive, et jusqu'à quel terme? C'est ce qui n'a pas encore été examiné. On sait seulement qu'à une certaine distance en deçà de cette limite, la combinaison est explosive et totale; tandis qu'à une certaine distance au delà, il n'y a pas de combinaison appréciable sous l'influence d'une seule étincelle.

Or, j'ai reconnu que, dans tous les mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène situés au delà de la limite d'explosion, la combinaison a lieu sous l'influence d'un courant prolongé d'étincelles, et qu'elle s'opère complétement, quel que soit l'excès de l'oxygène ou de l'oxyde de carbone. Par exemple, dans un mélange formé de :

Oxyde de carbone	13,0
Oxygène	87,0

il a suffi d'un courant de fortes étincelles prolongé pendant une minute pour former 6,5 d'acide carbonique. En cinq minutes, ce chiffre s'est élevé à 13,0.

Mêmes résultats avec divers mélanges renfermant 8,0 et 5,0 d'oxyde de carbone.

De même, dans les mélanges où l'oxyde de carbone domine, l'oxy-

gène étant 3,3 et 1,0; seulement dans ces derniers mélanges il faut plus de temps pour compléter l'action.

Ces divers résultats fournissent les types d'*une action progressive qui tend vers une combinaison totale, dans des systèmes homogènes.*

6. Pour établir le fait d'une manière plus complète, j'ai opéré aussi sur les systèmes réciproques qui résultent d'une réaction accomplie, tels que les mélanges d'acide carbonique et d'oxygène, ou d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, dont la composition est voisine de celle des systèmes correspondant à la limite de combustion explosive. Tels sont les suivants :

Acide carbonique	16,6
Oxygène	83,4
Acide carbonique	13,0
Oxyde de carbone	87,0

Après une heure d'étincelles, j'ai retrouvé exactement le même volume d'acide carbonique.

La présence d'un excès convenable d'oxygène ou d'oxyde de carbone empêche donc complétement la décomposition.

7. Il n'en est pas de même, comme on pouvait le prévoir, dans les cas où l'oxygène ou l'oxyde de carbone ne sont contenus dans le mélange qu'en faible proportion. Par exemple, un mélange formé de

Acide carbonique	96,5
Oxyde de carbone	3,5

soumis à un courant d'étincelles pendant un quart d'heure, a augmenté de 5,1 par suite de la formation de 3,4 d'oxyde de carbone et de 1,7 d'oxygène.

8. Enfin les mélanges dans lesquels l'acide carbonique est mêlé à la fois avec l'oxyde de carbone et l'oxygène, dans le rapport de 2 volumes de l'un pour 1 volume de l'autre, se comportent d'une manière spéciale. Ces mélanges sont réciproques avec ceux qui résultent de la décomposition de l'acide carbonique; ils fournissent, en effet, les mêmes résultats pour une composition équivalente. Ainsi, l'acide carbonique formant moins de 60 centièmes, il y a combinaison explosive et totale, comme il a déjà été dit. Au-dessus de 60 centièmes, il y a recombinaison partielle, toujours incomplète et qui varie avec la durée de l'expérience, sans tendre vers aucune limite fixe. C'étaient là des résultats faciles à prévoir, mais que j'ai cru utile de constater, pour définir tout à fait et par expérience l'équilibre entre le carbone et l'oxygène.

Avant de discuter la signification théorique de ces phénomènes, il est nécessaire d'exposer les faits observés dans la décomposition de la vapeur d'eau.

II. *Décomposition de la vapeur d'eau.*

1. On sait que l'étincelle électrique décompose l'eau, sous forme liquide et sous forme gazeuse. J'ai repris l'étude de cette décomposition, en opérant dans une éprouvette graduée et entourée d'un manchon de verre au sein duquel circulait un courant de vapeur d'eau, de façon à maintenir à l'état gazeux, sous une pression de 60 à 65 centimètres de mercure, la totalité de l'eau contenue dans l'éprouvette. Le gaz aqueux occupait environ 110 centimètres cubes, dans les conditions de l'expérience. Après la réaction, on laissait refroidir le système jusqu'à condensation de l'eau, puis on transvasait le résidu gazeux dans un tube gradué, de façon à le mesurer avec exactitude.

J'ai trouvé que la décomposition de la vapeur d'eau par l'étincelle offre les mêmes caractères généraux que celle de l'acide carbonique.

2. *La décomposition de l'eau gazeuse ne tend vers aucune limite fixe,* pas plus que celle de l'acide carbonique : elle ne peut pas d'ailleurs être poussée aussi loin. C'est ce que montre le tableau suivant, dans lequel j'ai rapporté tous les résultats à 100 volumes du gaz aqueux initial (réduit par le calcul à zéro et $0^m,76$) :

Volume des gaz formés	Fortes étincelles.	Courtes et faibles étincelles.
après 10 minutes	1,9	1,5
25 »	1,1	0,5

Il y a ici, comme avec l'acide carbonique, une décomposition partielle, suivie de recomposition.

3. Il résulte encore de ces faits que la présence d'un excès convenable d'eau gazeuse empêche l'explosion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène, précisément comme celle d'un excès d'hydrogène et d'oxygène, dans les expériences de Dalton.

4. Je me suis demandé si la combinaison entre l'oxygène et l'hydrogène cesse absolument de se produire, lorsqu'elle n'a plus lieu avec explosion. J'ai reconnu au contraire que, sous l'influence d'une série d'étincelles prolongée pendant quelques minutes, une petite quantité d'hydrogène ou d'oxygène, en présence d'un grand excès du gaz antagoniste, se change entièrement en eau. C'est ce qui arrive, par exemple, avec les mélanges suivants :

Hydrogène	95,8	2,4
Oxygène	4,2	97,6

En résumé, la réaction de l'oxygène sur l'hydrogène sous l'influence de l'étincelle manifeste les mêmes phénomènes généraux que celle de l'oxygène sur l'oxyde de carbone.

III. *Équilibres entre l'hydrogène, l'oxygène et le carbone.*

1. L'équilibre entre l'oxygène et l'hydrogène d'une part, entre l'oxygène et le carbone d'autre part, se trouve ainsi défini dans les systèmes gazeux; j'ai défini ailleurs par d'autres expériences (1) l'équilibre entre le carbone et l'hydrogène. Il reste maintenant à faire concourir dans un même système gazeux le carbone, l'hydrogène et l'oxygène.

Deux cas généraux se présentent, à savoir : la réaction de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone pur, et la réaction de l'hydrogène sur les systèmes qui renferment de l'acide carbonique (ou la réaction équivalente de la vapeur d'eau sur les systèmes contenant de l'oxyde de carbone).

J'ai déjà étudié (2) la réaction de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone et j'ai montré qu'elle donne naissance à de l'acétylène en petite quantité, en même temps qu'à de l'eau et à de l'acide carbonique : ce sont là des produits trop nombreux pour qu'il soit opportun d'aborder encore l'étude numérique des équilibres qui président à leur formation.

2. Au contraire, la présence d'une quantité notable de vapeur d'eau, ou d'acide carbonique, s'oppose à la formation de l'acétylène, ce qui simplifie les systèmes correspondants. La réaction de l'hydrogène sur l'acide carbonique offre d'ailleurs un intérêt théorique tout spécial; car son étude permet de vérifier par une méthode nouvelle les résultats que M. Bunsen a annoncés, relativement au partage de l'oxygène suivant des rapports simples et par sauts brusques entre deux gaz combustibles, tels que l'hydrogène et l'oxyde de carbone. Or, à tout mélange explosif formé d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'oxygène, répondent une infinité de systèmes équivalents et non explosifs, formés de vapeur d'eau, d'acide carbonique, d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Au lieu d'opérer par réaction brusque et avec explosion, comme M. Bunsen, on peut donc opérer par réaction progressive.

(1) *Bulletin*, t. [illegible], p. [illegible].
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. [illegible], p. [illegible], 1864.

3. J'ai d'abord tenté ces réactions par la simple action de la chaleur, soit dans des tubes de verre scellés, soit dans des tubes de porcelaine rouge de feu, soit enfin dans des ballons de porcelaine scellés. En opérant dans des tubes de verre scellés, j'ai trouvé que les gaz n'ont point réagi jusqu'à la température du ramollissement du verre. Dans un tube de porcelaine rouge de feu et par le simple passage des gaz, les réactions ont lieu ; mais leur durée est trop courte pour offrir quelque garantie d'un accomplissement total. Enfin, en opérant dans des ballons de porcelaine, l'attaque des vases par la vapeur d'eau vient compliquer les observations.

4. J'ai dû me restreindre à l'action prolongée d'une série d'étincelles.

Mais ici se présente une difficulté : à la température ordinaire, l'eau qui prend naissance se condense à mesure sur les parois des éprouvettes et sort ainsi du champ de l'action chimique : le système cessant d'être homogène, on obtient des résultats variables et dont il n'est permis de tirer aucune conséquence théorique. J'ai donc opéré de façon à maintenir l'eau à l'état gazeux, c'est-à-dire dans des éprouvettes échauffées à 100 degrés par un courant de vapeur d'eau. Parmi les expériences que j'ai faites, je citerai seulement les deux suivantes, comme les plus décisives.

J'ai pris les mélanges suivants :

Hydrogène	20,0	Hydrogène	20,0
Acide carbonique	20,0	Acide carbonique	20,0
Oxyde de carbone	40,8	Oxyde de carbone	21,5

Ces deux mélanges offrent une composition équivalente aux deux systèmes explosifs que voici :

Hydrogène	20,0	Hydrogène	20,0
Oxygène	10,0	Oxygène	10,0
Oxyde de carbone	60,8	Oxyde de carbone	41,5

systèmes très-voisins de ceux pour lesquels le partage de l'oxygène entre les deux gaz combustibles a lieu par portions égales, dans les expériences de M. Bunsen.

Or, en opérant sur les mélanges ci-dessus, à l'aide d'une série d'étincelles prolongée pendant une demi-heure, j'ai trouvé que la moitié de l'acide carbonique, très-exactement et dans les deux cas, s'est décomposée, avec formation d'un volume de vapeur d'eau égal à celui du gaz non décomposé.

L'équilibre produit sous l'influence d'une série prolongée d'étin-

celles est donc précisément le même que l'équilibre produit, dans un système équivalent, sous l'influence d'une combustion subite et explosive : il s'établit par sauts brusques et suivant des rapports simples.

On peut concevoir cette identité, en supposant l'acide carbonique décomposé en oxyde de carbone et oxygène sur le trajet de l'étincelle; ce qui fournira la composition même du mélange explosif formé d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'oxygène : seulement cette composition ne saurait exister que sur le trajet même de l'étincelle. Il faut donc que les gaz se recombinent à mesure et d'une manière presque instantanée, avant d'avoir eu le temps de se mélanger sensiblement avec la masse environnante.

S'il en était autrement, ce mélange, une fois réalisé, changerait complétement les conditions de l'expérience.

Cependant je dois dire que l'hypothèse qui précède soulève une difficulté. Si l'oxyde de carbone et l'oxygène, mis en liberté sur le trajet de l'étincelle dans un système formé d'acide carbonique et d'hydrogène, réagissent presque immédiatement entre eux et avec l'hydrogène, à la façon d'un mélange explosif préexistant, comment se fait-il que les mêmes gaz, oxyde de carbone et oxygène, mis en liberté sur le trajet de l'étincelle dans l'acide carbonique pur, ne se recombinent pas immédiatement entre eux? Cette différence me paraît due à deux causes principales, savoir :

1° L'inégalité dans les proportions d'oxygène qui demeurent combinées à une même température, soit avec l'oxyde de carbone, soit avec l'hydrogène, pendant les périodes de dissociation de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau;

2° La diversité des limites de combustion explosive, dans les mélanges que l'oxygène forme soit avec l'hydrogène, soit avec l'oxyde de carbone.

Mais la discussion complète de ces circonstances nous conduirait trop loin.

Actions de l'étincelle électrique sur les mélanges gazeux, par M. BERTHELOT.

Voici le résumé de ces actions, telles qu'elles résultent des faits déjà connus et des expériences ci-dessus :

1. L'étincelle sur son trajet développe à la fois une température excessive et des effets électrolytiques : de là résultent divers phénomènes chimiques, tels que la décomposition totale ou partielle de tous les corps composés, la formation partielle de quelques-uns (acétylène,

acide cyanhydrique, bioxyde d'azote), la transformation isomérique permanente (oxygène) ou momentanée (carbone ?, azote ?) de certains corps simples.

2. Chaque étincelle ne transforme sur son trajet qu'une petite quantité de matière ; mais les effets s'accumulent sous l'influence d'une série prolongée d'étincelles ; de telle sorte que, si aucune complication n'intervient, le système tend vers un état final déterminé, qui est précisément l'état d'équilibre développé sur le trajet même de l'étincelle.

3. Tantôt cet état répond à une réaction unique, telle que l'élimination totale de l'un des composants primitifs : c'est ainsi que le cyanogène et les hydrures métalliques sont complétement décomposés. De même l'oxyde de carbone ou l'hydrogène, en présence d'un grand excès d'oxygène, se combinent entièrement. La réaction qui s'accomplit ainsi jusqu'au bout est toujours une réaction exothermique.

4. Tantôt l'état final résulte de deux réactions contraires, qui se limitent l'une l'autre : ce qui arrive pour les mélanges binaires d'acétylène et d'hydrogène, et pour les mélanges plus complexes d'acétylène, d'azote, d'hydrogène et d'acide cyanhydrique ; ou bien encore pour les mélanges d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de vapeur d'eau. Sans revenir sur les considérations développées plus haut à l'occasion de cette dernière réaction, je ferai observer que l'une des deux réactions contraires que nous envisageons dégage en général de la chaleur, tandis que l'autre action, qui est souvent une combinaison (acétylène, acide cyanhydrique), absorbe de la chaleur (1) : le travail nécessaire pour accomplir celle ci est continuellement fourni par l'étincelle.

5. Mais il peut arriver que l'une des actions chimiques provoquées par l'étincelle le soit également par une simple élévation de température. Or l'étincelle agit de deux manières : sur son trajet même, elle développe un certain équilibre chimique ; mais elle élève en même temps la température des portions voisines de son trajet. Si l'élévation de température est suffisante, elle pourra provoquer par elle-même une nouvelle réaction dans lesdites portions. Admettons maintenant que cette réaction dégage une grande quantité de chaleur et qu'elle se produise dans un temps très-court, elle élèvera à son tour la température des régions environnantes : à un certain degré, l'action se propagera de proche en proche et deviendra explosive. Une seule étin-

(1) Les systèmes formés d'acide carbonique, de vapeur d'eau, d'oxyde de carbone et d'hydrogène n'échappent pas à cette relation. En effet, la transformation de l'oxyde de carbone en acide carbonique dégage 10000 calories de plus que la transformation inverse de l'hydrogène en *gaz aqueux*.

celle développera de tels effets, et ses effets chimiques directs, produits sur une très-petite quantité de matière, s'effaceront devant les effets secondaires, produits par l'élévation de température qu'elle a provoquée autour d'elle.

On conçoit d'ailleurs que la présence d'un grand excès de l'un des composants, ou bien encore celle d'un gaz inerte, puisse empêcher le mélange d'être porté jusqu'à la température de combinaison par les réactions exercées au voisinage de l'étincelle. Le mélange cesse alors d'être explosif sous l'influence d'une seule étincelle. Mais sous l'influence d'une série prolongée d'étincelles, on voit apparaître l'action propre de l'étincelle. Si cette action détermine une décomposition, comme il arrive avec l'acide carbonique ou la vapeur d'eau, la proportion des gaz décomposés ira sans cesse en croissant, et jusqu'à reconstituer un mélange explosif. Mais, avant que ce terme soit atteint par la masse entière, il arrive en général qu'il se trouve réalisé au voisinage du trajet de l'étincelle, par suite du mélange immédiat des gaz formés à l'instant même avec ceux qui résultent des étincelles antérieures. De là une recombinaison partielle, irrégulière, variable avec l'intensité des étincelles.

Tels sont les divers phénomènes que l'étincelle électrique provoque dans les mélanges gazeux.

Sur les spectres de quelques corps composés dans les mélanges en équilibre, par MM. BERTHELOT et RICHARD.

1. Le feu électrique résout tous les corps composés dans leurs éléments; à l'inverse, il forme un certain nombre de composés. Entre ces deux actions contraires, il s'établit parfois un équilibre déterminé, équilibre très-nettement caractérisé pour l'acétylène et pour l'acide cyanhydrique, et qui a été l'objet des expériences exposées dans les précédents Mémoires. Ainsi se forment divers systèmes gazeux, dont la composition demeure désormais invariable sous l'action prolongée du feu électrique. Nous avons pensé que l'analyse spectrale de semblables systèmes pourrait offrir un intérêt particulier et qu'elle apporterait peut-être de nouvelles lumières à la question si controversée des spectres des corps composés. En effet, on écarte ainsi les complications dues aux changements successifs de la composition des gaz sous l'influence de l'étincelle.

2. Le spectre des composés carbonés en particulier a été l'objet des recherches de nombreux physiciens. M. Swan a reconnu d'abord, et

dès 1856 (1), que toutes les flammes hydrocarbonées fournissent un même spectre, d'un caractère tout spécial. En 1862, M. Attfield (2) a démontré que ce spectre est celui du carbone (3); car il est commun aux flammes hydrocarbonées, à celles du cyanogène, de l'oxyde de carbone, du sulfure de carbone; enfin il apparaît dans ces divers gaz ou vapeurs, traversés par l'étincelle électrique. MM. Plucker et Hittorf (4), dans un Mémoire justement classique, sont arrivés à la même conclusion, spécialement pour le gaz des marais, le gaz oléfiant, le méthyle et l'acétylène (5), et ils ont donné une magnifique figure coloriée des spectres du carbone. M. Morren a dessiné le même spectre de son côté. Après avoir cru d'abord à l'existence distincte d'un spectre d'hydrogène carboné dans la combustion, ce savant physicien est revenu sur sa première opinion (6); d'après de nouvelles expériences publiées en 1865, il a adopté la conclusion de M. Attfield. Le cyanogène et l'acétylène, entre autres, lui ont fourni tous deux le spectre du carbone (7). Si nous entrons dans ces détails, c'est afin de bien préciser l'état actuel de la question.

3. Nous avons étudié d'abord le spectre de l'acétylène. D'après les expériences de l'un de nous, l'acétylène pur est décomposé par l'étincelle; mais la décomposition s'arrête, lorsque la proportion de l'hydrogène libre est devenue suffisante.

L'excès d'hydrogène nécessaire pour assurer la stabilité de l'acétylène change avec la pression (*voir* t. XI, p. 461). Sous une pression de 0^m, 100, le mélange en équilibre renferme 3,5 centièmes d'acétylène : ce même mélange est encore en équilibre sous une pression de quelques millimètres.

Nous nous sommes placés au delà de ces limites, et nous avons expérimenté sur un mélange d'hydrogène et d'acétylène renfermant 1,7 centième du dernier gaz. Ce mélange a été introduit dans un tube de Plucker, où l'on a fait le vide à quelques millimètres; puis on y a fait passer une série d'étincelles à l'aide d'une forte bobine d'induction. La lumière rosée qui s'est produite a été analysée à l'aide

(1) *Edinburg Philosophical Transactions*, t. XXI, p. 411.

(2) *Philosophical Transactions*, p. 221; 1862.

(3) Superposé à celui de l'hydrogène ou de l'azote, ou du soufre, suivant le composé mis en expérience.

(4) *Philosophical Transactions*; 1865.

(5) Même Mémoire, p. 19 et 27.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. IV p. 308 et 310; 1865.

(7) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. IV, p. 314; 1865.

d'un spectroscope à deux prismes, de façon à étaler convenablement le spectre.

La dispersion peut être définie par les chiffres suivants. La double raie jaune du sodium occupait la division 50 du micromètre :

$$H\alpha=13,5,\ H\beta=144,5,\ H\gamma=229.$$

Le spectre de notre mélange gazeux a présenté :

1° Les raies brillantes de l'hydrogène;

2° Les raies et les bandes lumineuses du carbone, conformes au spectre de l'oxyde de carbone dessiné par MM. Plucker et Hittorf, et au spectre du carbone de M. Morren. Nous avons vérifié l'exactitude remarquable de ces dessins, en opérant sur un tube de Plucker rempli d'oxyde de carbone raréfié.

3° En outre, nous avons reconnu l'existence d'un groupe particulier de bandes et de raies qui n'ont été signalées, à notre connaissance, par aucun observateur. En effet, depuis le jaune jusqu'au vert, on aperçoit une multitude de bandes étroites et brillantes, équidistantes ou à peu près, séparées par de fines raies noires. Le tout offre l'aspect d'une série de cannelures délicates et extrêmement resserrées; elles sont surtout manifestes à partir de la division 25 de notre micromè re et jusque vers la division 65. La portion jaune du spectre, voisine de la raie du sodium, les présente avec le plus grand éclat. Dans les spectres du carbone, dessinés soit par MM. Plucker et Hittorf, soit par M. Morren, aucune raie ou bande n'est figurée dans cette portion jaune du spec re, comprise entre le groupe *a* et le groupe *b* des premiers auteurs.

Le même groupe de raies et de bandes peut être observé dans un tube de Plucker renfermant 3 millièmes d'acétylène. On l'observe également avec l'hydrogène mêlé de vapeur de benzine, circonstance dans laquelle celles des nouvelles raies qui sont situées dans le vert sont un peu plus brillantes qu'avec l'acétylène, mais sans changer de place. Ce cas rentre d'ailleurs dans le précédent, puisque le mélange de benzine et d'hydrogène, traversé par un courant d'étincelles, se change en acétylène.

Au contraire, l'oxyde de carbone pur ne fournit point ce groupe de raies; l'oxyde de carbone, mêlé d'hydrogène, ne les laisse non plus apercevoir que d'une manière nulle ou à peu près insensible : on sait que, dans ce dernier mélange, l'acétylène se forme, mais en proportion extrêmement faible. L'absence des raies de l'acétylène, dans un semblable mélange, nous a paru surtout décisive.

En raison de ces observations, nous regardons le groupe de raies et de bandes qui viennent d'être définies comme caractéristiques de l'acétylène.

Ces raies et bandes n'apparaissent que sous une pression très-faible, En opérant sous la pression de $0^m,760$, l'hydrogène renfermant quelques millièmes d'acétylène ne laisse guère apercevoir que les raies de l'hydrogène pur. Mais, sous cette même pression de $0^m,760$, l'hydrogène, mêlé avec une forte proportion d'acétylène et traversé par l'étincelle, montre la réunion des raies de l'hydrogène avec les raies et bandes du carbone (c'est-à-dire de l'oxyde de carbone sous la même pression). A la place que les raies et bandes de l'acétylène occupaient sous une faible pression, le spectre est continu sous la pression de $0^m,760$, les bandes étant sans doute superposées par suite de leur dilatation. Observons ici que le spectre de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire du carbone, sous la pression atmosphérique, diffère beaucoup du spectre du même corps observé dans un tube à gaz raréfié. Le spectre de l'azote change également, suivant qu'on l'observe sous la pression atmosphérique, ou sous une pression de quelques millimètres, ou bien enfin dans un état de raréfaction excessive.

4. Nous avons également étudié le spectre des mélanges gazeux renfermant l'acide cyanhydrique. Ce composé se forme en effet, toutes les fois que l'acétylène et l'azote sont en présence et traversés par l'étincelle électrique. Mais les mélanges en équilibre qui se produisent ainsi sont complexes ; ils contiennent à la fois de l'acide cyanhydrique, de l'acétylène, de l'hydrogène et de l'azote. Nous avons opéré sur divers mélanges formés d'acide cyanhydrique avec un d'hydrogène, mélanges dans lesquels l'acétylène apparaît aussitôt sous l'influence de l'étincelle.

Ces mélanges, soumis à l'analyse spectrale, après avoir été raréfiés dans les tubes de Plucker jusqu'à une pression de quelques millimètres, ont présenté :

1° Les raies de l'hydrogène ;

2° Les bandes et raies du carbone ;

3° Les fines cannelures et raies de l'acétylène, avec la même netteté que lorsqu'on opère sur un simple mélange d'acétylène et d'hydrogène ;

4° Certaines apparences, plus difficiles à préciser, mais qui paraissent dériver du spectre de l'azote.

Mais nous n'avons réussi à définir sous cette pression aucun groupe de bandes ou raies spéciales qui puisse caractériser nettement l'acide

cyanhydrique : ce composé existe cependant dans tous ces mélanges en proportions considérables.

En opérant sous la pression atmosphérique, le spectre de l'étincelle, dans l'acide cyanhydrique mêlé avec un excès d'hydrogène, résulte essentiellement des spectres de l'hydrogène et du carbone superposés; si l'on ajoute à ces mélanges de l'azote pur, ou même de l'air, par portions successives, on voit apparaître derrière les spectres précédents celui de l'azote, lequel se renforce peu à peu, à mesure que la proportion de l'azote augmente, et qui finit par devenir prédominant : on voit surtout très-nettement les raies vertes qui caractérisent ce gaz, sous la pression atmosphérique.

Nous avons observé les mêmes phénomènes, en ajoutant peu à peu soit de l'azote, soit de l'air, à la benzine mêlée d'hydrogène, ou bien encore en opérant sur l'air mêlé de vapeur de benzine en plusieurs proportions. Malgré quelque diversité dans les apparences, qui mettent en évidence tel ou tel groupe de raies appartenant aux éléments, de préférence aux autres, nous n'avons réussi à définir dans de tels mélanges aucun système de raies ou de bandes particulières.

Recherches générales sur les modifications que les minéraux éprouvent par l'action des dissolutions salines

par **M. A. TERREIL**

(SUITE).

La composition élémentaire des principaux minéraux a été déterminée avec le plus grand soin, mais on sait peu de chose encore sur le groupement des éléments qui les constituent.

J'ai pensé que je pouvais peut-être faire avancer cette question si difficile, en soumettant les minéraux à des agents qui les modifient lentement et qui, mieux que les acides concentrés ou les alcalis en fusion, donneront quelques indications sur leur constitution intime.

Tel est le but du travail que je poursuis déjà depuis longtemps et dans lequel, en m'appuyant sur les observations classiques de Dulong et sur les expériences de MM. Malaguti et Durocher, j'étudie les modifications que les minéraux éprouvent par l'action des différentes dissolutions salines.

Dans un premier mémoire que j'ai communiqué à la Société chimique, le 17 avril 1868, j'ai démontré le parti que l'on peut tirer, pour l'analyse des minéraux, de l'action que les sels ammoniacaux exercent sur les carbonates naturels.

La suite de ce travail que je présente aujourd'hui, a pour objet l'action des monosulfures alcalins sur les sulfures métalliques simples ou multiples que l'on trouve dans la nature, sur les séléniures, sur les tellurures et sur les minéraux constitués par des acides métalliques.

Je traite les minéraux bien porphyrisés par une dissolution bouillante de monosulfure de sodium peu concentrée (au dixième), et lorsque l'action de la dissolution est épuisée, je filtre et je sature la liqueur filtrée par un acide qui précipite à l'état de sulfures les métaux entrés en dissolution.

Ces réactions m'ont donné les résultats suivants :

Les sulfures simples naturels, formés par des métaux dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins, se dissolvent entièrement dans la dissolution de sulfure de sodium, d'où l'on peut les reprécipiter en saturant la liqueur filtrée par un acide; cela constitue une méthode d'analyse rapide et exacte, pour certains minéraux et principalement pour les minerais d'antimoine.

Deux sulfures naturels résistent cependant à cette influence, ce sont le molybdène sulfuré et l'étain sulfuré. De plus, le réalgar n'est pas entièrement dissous, il laisse un sous-sulfure d'arsenic noir-brun, tout à fait insoluble dans le réactif.

Les sulfures de fer et le sulfure de nickel, considérés comme sulfures insolubles dans les sulfures alcalins, se dissolvent cependant dans le sulfure de sodium, mais avec une extrême lenteur; les premiers colorent la liqueur en vert foncé, et le second en brun; et l'on observe ce fait pour les pyrites, que la pyrite magnétique est plus soluble que la pyrite blanche, et que la pyrite jaune est inattaquable; j'ajouterai que quelquefois la dissolution de sulfure de fer dans le sulfure alcalin est colorée en brun, mais elle passe rapidement au vert foncé au contact de l'air.

Les minéraux formés de combinaisons binaires ayant l'arsenic ou l'antimoine comme éléments électro-négatifs, comme les arséniures et antimoniures de fer, de nickel, de cobalt, de cuivre, d'antimoine, d'argent, etc., sont inattaquables par le sulfure alcalin.

Les minéraux à combinaisons ternaires désignées sous les noms d'arsénio-sulfures et d'antimonio-sulfures, tels que le mispickel, l'arsénio-sulfure de cobalt, le nickel gris, les cuivres gris, la bournonite, la boulangérite, etc., sont également inaltérables par le monosulfure de sodium.

Sont au contraire attaqués par le sulfure de sodium tous les miné-

raux formés de sulfures multiples, qui constituent de véritables sulfosels dans lesquels les sulfures d'arsenic et d'antimoine jouent ordinairement le rôle de sulfacides, tels que les sulfures doubles de plomb et d'antimoine (plagionite, zinkénite, jamesonite), le sulfure double, d'antimoine et de fer (berthiérite), le sulfure double d'argent et d'antimoine (argent rouge), le sulfure double d'argent et d'arsenic (proustite), etc.

Tous ces minéraux sont décomposés d'une manière très-nette par le sulfure alcalin, qui dissout complétement les sulfures d'arsenic et d'antimoine, et laisse les sulfures basiques à l'état de pureté; ce qui constitue une excellente méthode de séparation.

Parmi les minéraux que je viens de citer, la berthiérite présente ce caractère, que le sulfure de fer basique qu'elle renferme se dissout en même temps que le sulfure d'antimoine; la liqueur que l'on obtient alors est colorée en brun foncé, mais elle passe bientôt au vert foncé au contact de l'air, en absorbant l'oxygène.

Les tellurures de plomb et d'or, d'or et d'argent, sont inattaquables par le monosulfure de sodium; le tellurure bismuthifère cède très-lentement son tellure à la dissolution sulfurée.

Les séléniures de plomb et d'argent cèdent aussi très-lentement leur sélénium au sulfure de sodium.

Les minéraux contenant l'arsenic, l'antimoine, le molybdène, le tungstène et le vanadium à l'état oxydé, et principalement à l'état d'acides, sont facilement décomposés par le sulfure alcalin qui dissout tous ces métaux.

J'ai reconnu qu'en traitant ainsi les minéraux qui contiennent le molybdène, le tungstène et le vanadium à l'état de molybdate, de tungstate et de vanadate, les dissolutions que l'on obtient sont incolores, tandis que si l'on précipite ces dissolutions par un acide, les sulfures bruns de molybdène, de tungstène ou de vanadium qui se produisent ne donnent, en se redissolvant dans le sulfure alcalin, que des dissolutions colorées. Ce caractère m'a fait penser qu'il pouvait exister des sulfosels incolores de ces métaux; mais en examinant les liqueurs, j'ai reconnu que ces métaux y existent à l'état de sels à acides de la série thionique et principalement à l'état d'hyposulfite; cette nouvelle question est à l'étude dans notre laboratoire du Muséum.

Je donne ici la liste des minéraux sur lesquels j'ai opéré, en les divisant en minéraux attaqués par le sulfure de sodium, et en minéraux inaltérables sous l'influence de ce réactif.

Les minéraux attaqués par le sulfure de sodium sont : l'orpiment,

le réalgar, la chaux arséniatée, hydratée et anhydre, la romeine ou chaux antimoniée, la pyrite magnétique, la pyrite blanche, le fer arséniaté, le nickel sulfuré, le nickel arséniaté, le cobalt arséniaté, l'antimoine sulfuré, la plagionite, la zinkénite, la jamesonite, la berthiérite, la senarmontite et l'exitèle, la dufrénoysite, le plomb sélénié, le plomb arséniaté, le plomb molybdaté, le plomb vanadaté, les cuivres arséniatés, le cuivre tungstaté, l'argent rouge, la proustite, l'argent séléniuré et le tellure bismuthifère.

Les minéraux qui ne sont pas décomposés par le sulfure de sodium sont : la pyrite jaune, le fer arsenical, le mispickel, le nickel arsenical, le nickel antimonial, le nickel antimonio-sulfuré, le nickel gris, le cobalt gris, le cobalt arsenical, la blende, l'antimoine arsenical, l'étain oxydé, l'étain sulfuré, la bournonite, la boulangérite, le mobybdène sulfuré, le wolfram, le schéelin calcaire, le cuivre arsenical, les cuivres gris, l'argent antimonial, le tellurure de plomb et d'or, et le tellurure d'or et d'argent.

Il résulte donc des observations que je viens de décrire, que l'on peut employer avec avantage une dissolution de monosulfure de sodium pour séparer et même pour doser certains métaux existant dans les minéraux à l'état de sulfures ou à l'état d'acides métalliques.

J'ai reconnu également que l'action des sulfures alcalins sur les sulfures, les arséniures et les antimoniures métalliques, peut permettre de déterminer à quel état se trouvent l'arsenic et l'antimoine dans les minéraux, puisque les dissolutions des monosulfures alcalins ne dissolvent ces deux corps simples que lorsqu'ils existent dans un minerai, soit à l'état de sulfures isolés, soit à l'état de sulfosels, soit à l'état d'oxydes ou d'acides, tandis qu'elles ne les attaquent point lorsqu'ils existent sous forme de combinaisons binaires métalliques ou de combinaisons ternaires appelées arsénio-sulfures et antimonio-sulfures.

Dans une prochaine communication, je ferai connaître l'action des différentes dissolutions salines sur les silicates.

Note sur une nouvelle espèce de thermomètre, par M. LAMY.

Il y a trois mois, j'ai eu l'honneur de présenter à la Société une note concernant un nouveau pyromètre, fondé sur les phénomènes de dissociation (1). Je terminais cette note en disant que « je serai naturel-« lement conduit à généraliser l'emploi du nouvel instrument, par le

(1) Séance du 5 novembre 1869.

« choix de substances diverses, dont les conditions de dissociation per-
« mettraient d'embrasser l'échelle à peu près complète des tempéra-
« tures. »

Cette extension du principe de la dissociation à la construction des thermomètres en général, m'aurait permis, peut-être, de donner pour titre à ma communication : *Note sur une nouvelle espèce de thermomètre.* Mais alors mon but était d'appeler tout particulièrement l'attention de la Société sur l'importance que j'attache au nouveau pyromètre. Aujourd'hui je désire, autant pour confirmer cette importance que pour montrer mieux tout le parti qu'on peut tirer des thermomètres fondés sur le même principe, indiquer la construction d'un instrument de cette nature, destiné simplement à l'évaluation des températures inférieures ordinaires, et signaler les circonstances principales dans lesquelles il me semble devoir rendre de véritables services.

Au premier abord, il peut paraître superflu de chercher de nouveaux thermomètres pour mesurer des températures à 300°, puisqu'on possède pour cet objet les thermomètres à mercure ou à air, qui offrent toute la précision désirable.

Mais s'agit-il de mesurer la température et ses variations au fond d'un puits, dans un trou de sonde, ou plus généralement dans une couche plus ou moins profonde du sol, de l'Océan ou de l'atmosphère, les nouveaux thermomètres auront une incontestable supériorité sur les autres, en ce qu'ils permettront de suivre la température de la façon la plus simple, je pourrais dire la plus agréable, dans le cabinet même de l'observateur, et chaque fois qu'il pourra convenir à celui-ci de jeter les yeux sur le manomètre indicateur.

On n'a pas oublié, en effet, que la tension de dissociation d'un gaz abandonné par un corps composé, sous l'influence de la chaleur, ne dépend pas du volume de ce gaz, ou, ce qui est la même chose, de la capacité des récipients, mais seulement de la température du composé, de façon que celle-ci restant constante, la tension de dissociation reste aussi constante : c'est, en un mot, une tension maxima, comme celle de la vapeur d'eau à saturation.

Pour faire choix de la substance la plus propre à remplir le but particulier que je me proposais, il m'a suffi de recourir à un mémoire remarquable de M. Isambert sur les chlorures ammoniacaux (1). Les nombreuses expériences qui sont consignées dans ce mémoire peuvent être considérées comme des plus importantes parmi celles qui

(1) Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris en juillet 1868.

ont contribué à établir la loi de dissociation découverte par M. Henri Sainte-Claire Deville, parce qu'ayant été faites à des températures inférieures à 200°, faciles à produire et à évaluer, elles ont permis de mesurer exactement les tensions maxima de dissociation correspondant à ces températures. Or, si l'on examine la table des tensions relatives au composé de chlorure de calcium et d'ammoniaque, $CaCl,4AzH^3$, on reconnaît que pour les températures comprises entre 0° et 46°,2, les tensions du gaz ammoniac correspondantes varient depuis 141 millimètres jusqu'à 1551 millimètres, ou comprennent une étendue de course de $1^m,410$ de la colonne mercurielle du manomètre, d'un diamètre d'ailleurs arbitraire. Ce composé ammoniacal est donc éminemment propre à la construction d'un thermomètre des plus sensibles pour la mesure des températures de 0° à 46° centigrades. Je n'ai pas besoin d'ajouter, sans doute, que pour une partie différente de l'échelle des températures, il faudrait faire choix d'un autre composé, parmi ceux que présente le travail de M. Isambert.

Le chlorure ammoniacal étant une poudre très-légère et ne pouvant que conduire mal la chaleur, j'ai renoncé au verre, d'ailleurs trop fragile, comme matière de l'enveloppe du thermomètre en question.

Le réservoir d'essai que j'ai fait construire est une petite boîte en cuivre de 6 centimètres de longueur sur 2 centimètres de largeur et 5 millimètres de hauteur, à laquelle est soudée une tige de 5 millimètres de diamètre intérieur et de 20 centimètres de longueur (1). Il renferme quelques centimètres cubes, ou un gramme au plus, du chlorure $CaCl,4AzH^3$ bien sec. L'extrémité de la tige est réunie, par soudure, à un tube de cuivre ou de plomb de 1 à 2 millimètres de diamètre intérieur, et d'une longueur suffisante (par exemple 20 mètres) pour aller, du milieu où doit être placé le réservoir, au manomètre destiné à fournir les tensions. Enfin le manomètre n'est autre chose qu'un tube de verre à deux branches contenant du mercure, et le long duquel est disposée une échelle divisée en millimètres. Un simple tube droit, plongeant dans une cuvette à mercure, suffirait dans le cas où on ne devrait pas estimer de températures supérieures à 30°.

Tout l'appareil a été purgé d'air, soit avec une machine pneumatique, soit à l'aide d'un courant de gaz ammoniac desséché, et l'excès

(1) Le cuivre n'est pas attaqué par le gaz ammoniac privé d'air. Si la pratique révélait des inconvénients à l'emploi du métal, il serait toujours facile de se servir de cuivre étamé ou même doré.

de ce gaz a été chassé de manière qu'à une température déterminée, la température ambiante par exemple, la tension, devenue constante, soit précisément celle de la table dressée par M. Isambert. Ainsi construit, le thermomètre est en même temps gradué, puisqu'il suffit de placer en regard des divisions de l'échelle les degrés donnés par la table en question.

Un pareil instrument n'offre pas seulement le grand avantage de donner à chaque instant, avec une grandeur d'indication des plus apparentes, la température du milieu plus ou moins éloigné où est plongé le réservoir, mais il a encore cette qualité que les tensions observées dépendent uniquement de la température de la substance contenue dans le réservoir, nullement de son volume, pas plus que du volume et de la température des autres parties de l'appareil jusqu'au manomètre; de sorte que le degré marqué par ce dernier représente bien réellement la température du milieu même où la substance impressionnable est plongée. Enfin, le thermomètre à chlorure ammoniacal, comme le pyromètre à marbre, n'est ni coûteux, ni fragile, ni d'un maniement délicat.

A cause de ces avantages que j'ai déjà fait ressortir dans ma note sur le pyromètre à marbre, les thermomètres fondés sur les lois de la dissociation sont donc d'un emploi général, et pourront rendre de précieux services aussi bien pour la mesure des hautes températures, dans la science et l'industrie, que pour l'évaluation des basses températures, dans la météorologie et la physique du globe. Ils seront encore utilisés dans bien d'autres circonstances, et toutes les fois, par exemple, qu'on aura intérêt à suivre des variations de température sur un point plus ou moins éloigné de celui où l'on est placé. Ajoutons enfin que tous ces thermomètres peuvent être facilement transformés en instruments avertisseurs, par l'intermédiaire d'une petite pièce ou bouchon mobile, soutenu, dans la branche ouverte du manomètre, à la hauteur limite que le sommet de la colonne de mercure ne doit jamais dépasser.

Sur la cause de l'inégalité des pertes d'acide oxalique dans le voisinage des pôles; nature de l'acide oxalique en dissolution dans l'eau, par **M. Edme BOURGOIN.**

J'ai démontré que les acides sont directement décomposés par le courant à la manière des sels, et que par conséquent, sous ce rapport, tous ces corps ne forment qu'une seule et même catégorie de composés. Mais suivant la nature de l'acide, on observe des phénomènes va-

riés : oydations, réductions, hydratations, etc. Parmi ces phénomènes, il en est un surtout très-curieux qui a exercé la sagacité des physiciens et des chimistes, je veux parler de l'inégalité des pertes qui ont lieu dans le voisinage des pôles. Des recherches ont été faites il y a quelques années sur cette question par M. d'Almeida, mais seulement sur les sels de la chimie minérale ; je les ai étendues aux sels organiques, puis aux acides minéraux et organiques.

Lorsque le courant traverse de l'eau acidulée, bien que le travail effectué soit le même pour chaque compartiment, néanmoins les quantités d'acide que l'on retrouve à la fin de l'expérience auprès des pôles sont très-variables. On peut distinguer les trois cas suivants :

Premier cas. L'acide se concentre régulièrement au pôle positif.

Tel est le cas des acides sulfurique, phosphorique, azotique, acétique, succinique, benzoïque, camphorique, etc., et en général de tous les acides très-stables.

Deuxième cas. La perte est nulle au pôle positif.

C'est ce qui a lieu pour l'acide formique, la moitié de l'acide se régénérant dans le compartiment correspondant.

Troisième cas. Les deux pôles s'appauvrissent en même temps. Exemple : acides tartrique, citrique, lactique, etc., et en général tous les acides très-oxydables.

Lorsque cette circonstance se présente, c'est ordinairement le pôle négatif qui éprouve la perte la plus grande, sans doute parce qu'une partie de l'acide électrolysé se régénère au pôle positif. Il y a cependant une exception à cette règle, c'est celle qui a trait à l'acide oxalique : les deux compartiments s'appauvrissent simultanément, mais la perte la plus grande a lieu dans le compartiment positif. Le présent mémoire a pour objet de faire connaître la cause à laquelle il faut rapporter ce singulier phénomène.

Plusieurs séries d'expériences ont été faites de la manière suivante : une dissolution aqueuse d'acide oxalique, divisée en deux parties égales, a été électrolysée de manière à recueillir tout l'hydrogène qui se dégage ; à la fin de l'expérience, on note la température et la pression, puis les liquides de chaque compartiment sont séparés et soumis à l'analyse acidimétrique. Voici le résultat de l'une de ces opérations.

	Solution d'acide oxalique	Compartiment P	30cc
		— N	30cc
1°	Gaz hydrogène recueilli		140cc,5
	Température		10°
	Pression corrigée		0,759

D'où l'on déduit pour le poids du gaz :

$$P = 0{,}0000896 \times 140.5 \frac{1}{1 + (0.00366 \times 10)} \frac{0.759 - 0.0091}{0.760} = 0.012.$$

2° 0.494 ($S^2H^2O^8$) ayant exigé 388,5 div. de baryte,
la solution N a exigé { avant l'exp. 1071 div.
après » 993 div.

Comme il ne se produit aucune complication dans le compartiment négatif, ainsi qu'on le verra plus loin, le nombre de divisions électrolysées est égale à

$$2(1071 - 993) = 156.$$

Ce qui donne :

Pour le poids de l'acide décomposé,

$$C^4H^2O^8 = \frac{90 \times 0.494 \times 156}{98 \times 388.5} = 0.1824 \text{ (1)},$$

et par suite pour l'hydrogène,

$$H^2 = \frac{2 \times 0.1824}{90} = 0.004.$$

Cette quantité d'hydrogène est trois fois plus faible que celle qui a été obtenue par expérience. Il en résulte que le groupement qui subit l'action du courant n'est pas $C^4H^2O^8$, mais $C^4H^2O^82H^2O^2$. En effet, on a :

$$\underbrace{C^4H^2O^82H^2O^2}_{\text{Pôle positif.}} = (2C^2O^4 + 2O^2) + \underbrace{3H^2.}_{\text{Pôle négatif.}}$$

D'autre part, comme il ne se dégage que de l'acide carbonique au pôle positif pendant toute la durée de l'expérience, il s'ensuit que tout l'oxygène mis en liberté brûle à ce pôle une quantité correspondante d'acide oxalique.

$$2(C^4H^2O^82H^2O^2) + 2O^2 = 4C^2O^4 + 6H^2O^2.$$

Ainsi s'explique l'appauvrissement plus rapide du pôle positif.

D'après l'équation précédente, les quantités d'acide qui disparaissent doivent être entre elles dans le rapport de 1 à 3. A l'époque où j'ai découvert la singulière exception à la règle commune que présente l'acide oxalique, j'avais constaté que les pertes s'effectuaient dans ce sens, mais sans donner l'explication de cette anomalie. Voici comment je m'exprimais à ce sujet :

« Perte d'acide oxalique { Compt. P : 1.340 — 0.860 = 0.480
» N : 1.340 — 1.174 = 0.166

(1) H = 1 ; C = 6 ; O = 8.

« Comment faut-il interpréter ce résultat? Faut-il recourir à l'explica-
« tion de M. Hittorf? Il me paraît plus probable que cette circonstance
« est due à une autre cause; en effet, pour expliquer ce résultat, il
« suffit d'admettre que ce n'est pas l'acide $C^4H^2O^8$ qui subit l'action
« du courant, mais bien un hydrate de l'acide oxalique, l'oxygène
« provenant de cet hydrate brûlant une quantité correspondante d'a-
« cide au pôle positif (1). »

J'ai fait récemment de nouvelles expériences en vue de reconnaître si ce rapport est invariable, s'il est, par exemple, indépendant de la concentration de la dissolution. C'est en effet ce qui a lieu, comme on peut le voir ci-après.

Acide contenu dans chaque compartiment		6.90
Après l'expérience	Compartiment P	1.90
	» N	5.25

d'où :

Perte d'acide	Compartiment P	6.90 — 1.90 = 5	3
	» N	6.90 — 5.25 = 1.65	1.

D'après M. E. Royer (2), de l'acide formique prend naissance par suite de l'action du courant intra-pilaire sur une solution aqueuse d'acide oxalique : rien de semblable ne s'observe dans les expériences que je viens de décrire.

En résumé, lorsque l'on fait passer le courant à travers une dissolution d'acide oxalique, le groupement moléculaire qui se décompose est $C^4H^2O^8 2H^2O^2$, et telle est la nature de l'acide oxalique en dissolution dans l'eau.

Sur le bromotoluène et la pseudotoluidine, par M. A. ROSENSTIEHL.

Le *Bulletin de la Société chimique* du mois de janvier 1870 contient un article de M. Wallach, présenté à la Société le 16 décembre 1869, et intitulé : « Sur le bromotoluène et sur la paratoluidine ».

Cet article critique assez vivement un mémoire publié par M. Nikiforoff et moi, sur le même sujet, et inséré dans le numéro des *Comptes rendus* du 16 août 1869 (3).

Comme M. Wallach s'adresse à moi personnellement, il me sera permis de répondre en mon nom, et mon collaborateur, qui habite actuellement la Russie, voudra bien me pardonner si, dans cette cir-

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5e sér., t. XVIII, p. 98.
(2) *Comptes rendus* (1869), 2e semestre, p. 1375.
(3) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 602.

constance, je prends seul la parole pour défendre un travail fait en commun.

Le mémoire dont il est question ici n'a pas encore été analysé dans ce journal (1). Pour l'intelligence des faits, il est donc nécessaire de dire quel a été son but et quels sont les résultats qu'il nous a donnés.

Le fait de la formation simultanée de deux nitrotoluènes venait d'être étudié par l'un de nous. Il restait à vérifier si d'autres radicaux, se substituant dans le toluène, produiraient des phénomènes semblables. Nous avons choisi le bromotoluène, parce que le terrain avait été préparé par les recherches de MM. Huebner et Wallach, Kœrner, Wroblewsky.

MM. Huebner et Wallach venaient de découvrir le bromotoluène cristallisé (2). Les mêmes savants venaient de transformer le bromotoluène brut en un alcaloïde auquel ils avaient reconnu une grande ressemblance avec la pseudotoluidine. M. Kœrner venait d'obtenir un isomère de la toluidine en partant du bromotoluène α, enfin M. Wroblewsky, en partant de la toluidine bromée, avait obtenu, par une élégante application de la méthode de Griess, un bromotoluène liquide, qu'il appelle orthobromotoluène.

Notre but a été de montrer que :

1° La toluidine obtenue par M. Kœrner est identique avec la pseudotoluidine;

2° Que le bromotoluène α de MM. Huebner et Wallach, ainsi que le bromotoluène β de M. Wroblewsky, se forment simultanément par l'action du brome sur le toluène.

La séparation des deux bromotoluènes étant impossible mécaniquement, nous leur avons appliqué la méthode imaginée par M. Huebner, méthode qui a déjà donné entre ses mains de si beaux résultats.

Nous avons transformé le bromotoluène brut en alcaloïdes. S'il contenait le bromotoluène β, nous devions obtenir de la toluidine. En outre, le bromotoluène α devait nous donner de la pseudotoluidine.

Cette prévision a été réalisée; nous avons obtenu un mélange composé de :

Pseudotoluidine 76,5; toluidine 23,5.

Nous indiquons la méthode de séparation qui a été employée.

Nous considérons la proportion des 2 toluidines comme représentant

(1) On trouvera plus loin un extrait de ce travail. (Voir p. 171.)

(2) J'appelerai : Bromotoluène α, le produit cristallisé.
Bromotoluène β, son isomère liquide.
Bromotoluène brut, le mélange des deux, supposé, bien entendu, débarrassé du bromure de benzyle.

celle des 2 bromotoluènes dont elles dérivent. Le bromotoluène brut que nous avons employé était saturé à — 10° environ de bromotoluène α.

J'arrive maintenant à la note de M. Wallach. J'y trouve :

1° La revendication de la découverte du bromotoluène α.

2° Une discussion à propos de deux bromotoluènes α et β contenus dans le produit brut.

3° Une réclamation relative à la pureté de la paratoluidine préparée par MM. Huebner et Wallach.

L'impression qui reste après la lecture de cet article, c'est que son auteur n'avait pas sous les yeux le mémoire auquel il adresse des reproches. Il me sera facile de répondre en citant le texte du mémoire.

1° Nous reconnaissons que la découverte du bromotoluène α appartient à MM. Huebner et Wallach, puisque nous disons dans l'introduction (*loc. cit.*, p. 470) : « L'hiver passé, MM. Huebner et Wallach ont vu le bromotoluène se solidifier partiellement (1). »

1° L'auteur, en parlant du liquide même d'où le bromotoluène α a été séparé, dit : « Mais M. Rosenstiehl se trompe en soutenant que le produit ainsi obtenu se compose, en *majeure* partie, de bromotoluène liquide. »

Nous n'avons rien soutenu de semblable dans notre mémoire; nous disons nettement que nous avons obtenu 23,5 p. $^0/_0$ de toluidine, correspondant à autant de bromotoluène β. Ce sont des chiffres nets, opposés à des indications vagues : et 23,5 p. $^0/_0$ est loin de représenter la *majeure partie*.

Si cette quantité paraît trop forte à M. Wallach, je lui répondrai : J'ai montré ailleurs que les proportions relatives de 2 nitrotoluènes isomères varient avec les conditions de l'expérience. Rien n'empêche qu'il en soit de même des dérivés bromés. Dans un mémoire (2) que j'ai adressé le 26 janvier dernier à l'Académie des sciences, et qui n'a pas encore paru au moment où j'écris ces lignes, j'émets l'opinion que les proportions des 2 bromotoluènes peuvent varier entre des limites fort étendues (le fait sera intéressant à vérifier), et je cite à cette occasion les derniers travaux de MM. Huebner et Wallach.

J'arrive maintenant au 3e point :

M. Wallach me dit : « M. Rosenstiehl a tort de croire que nous avons obtenu, comme résultat final de nos travaux, un mélange de pseudotoluidine et de toluidine. »

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 138. Mars 1869.

(2) Le *Bulletin de la Société chimique*, janvier 1870, m'est arrivé le 5 février, la réclamation de M. Wallach n'a donc pu exercer aucune influence sur la rédaction de ce mémoire.

Au moment où notre mémoire a été rédigé, nous ne pouvions guère connaître le *résultat final* des travaux de MM. Huebner et Wallach.

M. Wallach avoue que, dans leurs premières recherches, M. Huebner et lui, ont employé le bromotoluène brut, ne se doutant pas encore que ce corps pût être un mélange de deux isomères.

Ces premières recherches nous étaient seules connues :

Ce sont, par ordre de date : 1° *Zeitschrift für Chemie* (19 décembre 1868), t. v, p. 22; 2° *loc. cit.*, p. 93 (10 février 1869); et 3° *loc. cit.* (27 mars 1869), p. 139.

C'est dans ce dernier mémoire qu'il est parlé pour la première fois de paratoluidine et de bromotoluène cristallisé; ce mémoire a été notre point de départ, nous l'avons cité.

Le mémoire où le bromotoluène cristallisé et la paratoluidine *qui en dérive* sont décrits, a paru dans la *Zeitschrift für Chemie*, dans les numéros du 6 et du 16 août 1869. Notre travail ayant été présenté à l'Académie le même jour, a donc été rédigé pour cette raison avant cette époque. Ces deux derniers mémoires doivent être écartés de la discussion ; la question soulevée par M. Wallach se concentre entièrement sur le travail ou plutôt la note préalable contenue dans le numéro du 27 mars 1869. Le bromotoluène α a-t-il servi à préparer la paratoluidine dont il est question dans ce mémoire ? S'il en est ainsi, MM. Huebner et Wallach ont le plus grand intérêt à le démontrer; mais cela ne ressort pas indubitablement du mémoire. J'ai compris qu'on avait employé le bromotoluène brut, et M. Fittig, collègue de M. Huebner, paraît avoir compris de même. En rendant compte de notre travail, dans la *Zeschritft für Chemie*, il dit, dans une note au bas de la page (p. 635, numéro du 23 octobre) : « MM. Huebner et Wallach n'ont employé le bromotoluène brut que pour leurs premiers essais. » Cette déclaration est d'accord avec celle de M. Wallach, et ne peut se rapporter qu'au mémoire du 27 mars, dans lequel il est parlé pour la première fois de *paratoluidine*.

Mais si cependant nous avions mal interprété ce mémoire, je ne ferais aucune difficulté de reconnaître que nous avons eu tort de suspecter la pureté de la paratoluidine.

MM. Huebner et Wallach affirment qu'à l'époque dont je parle, le bromotoluène α a servi à préparer la paratoluidine; ils établissent aussi par là que la priorité de la préparation de cette base leur appartient à eux et non à M. Koerner, dont le travail a été connu en France longtemps avant le leur.

Il faut cependant remarquer que le travail de MM. Huebner et

Wallach a été publié dans un journal (le numéro du 27 mars 1869) dont M. Huebner est le rédacteur, tandis que le travail de M. Koerner, qui a paru dix jours plus tard (5 avril), a dû faire le voyage de Palerme à Paris, et attendre là sa présentation à l'Académie.

Il sera donc juste de reconnaître que, si la priorité appartient à M. Huebner pour la méthode employée, l'exécution pratique a été faite simultanément à Goettingue, par MM. Huebner et Wallach, et à Palerme par M. Koerner.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'acide chloreux, par M. Maurice BRANDAU (1).

M. Carius a observé la formation d'acide chloreux par l'action du chlorate de potasse sur l'acide benzolsulfurique. C'est la méthode qu'a suivie l'auteur pour préparer l'acide chloreux. Dans un ballon à long col muni d'un tube de dégagement qui doit être rodé à l'émeri et pourvu de petites boules pour le lavage du gaz, on place un mélange de 10 p. de benzine et de 100 p. d'acide sulfurique concentré; on ajoute 100 p. d'eau, puis, après refroidissement, 12 p. de chlorate de potasse pur et pulvérisé : le dégagement de gaz commence à froid et s'achève à 50°. Dans ce procédé, le gaz chloreux est accompagné d'acide carbonique ; pour l'isoler, il faudrait ou bien chauffer la solution aqueuse, ou décomposer un chlorite par l'acide sulfurique. La première méthode ne fournit pas du gaz chloreux pur, parce qu'une partie de l'acide se décompose suivant l'équation

$$3ClO^2H = HCl + 2ClO^3H.$$

Cette décomposition, qui peut être suivie de l'action de HCl sur l'acide chloreux, est favorisée par la lumière. La seconde méthode, qui doit

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 340. Septembre 1869.

être sujette à la même influence, ne peut guère mieux s'appliquer, d'autant plus que les chlorites sont difficiles à obtenir purs. L'auteur est parvenu à obtenir l'acide chloreux *liquide*, et celui-ci se prête très-bien à la préparation du gaz chloreux.

La condensation de l'acide chloreux s'effectue aisément à — 18° lorsqu'il ne renferme pas trop d'acide carbonique. Par la méthode de M. Carius, en opérant avec 54 gr. de chlorate on obtient, en refroidissant bien, 6 à 7cc de liquide. Pour éviter de compliquer l'appareil et de faciliter ainsi la décomposition de l'acide chloreux, l'auteur n'a pas desséché le gaz chloreux produit; aussi se forme-t-il une substance cristalline (l'hydrate chloreux) qu'on sépare par décantation en versant le liquide dans une éprouvette refroidie et sèche.

Le liquide ainsi obtenu est rouge-brun, très-fluide, possédant une tension notable même au-dessous de 0°; son point d'ébullition est difficile à déterminer à cause de son altérabilité. Récemment préparé, il bout à peu de degrés au-dessus de 0°; mais ce point d'ébullition s'élève peu à peu jusque vers + 8°, et le liquide laisse alors un résidu qui, avec l'eau, donne de l'acide chlorique. Ce dernier existe même en petite quantité (à l'état d'anhydride hypochlorique Cl^2O^4) dans le produit récemment préparé.

L'acide chloreux liquide détone avec une grande violence, par exemple lorsqu'on en laisse tomber une goutte d'une hauteur de 20 centimètres environ dans le fond d'une éprouvette. Néanmoins, au-dessous de 0° on peut le manier sans grand danger.

L'anhydride chloreux gazeux ou en solution décompose l'acide iodhydrique ou l'iodure de potassium, d'après l'équation

$$Cl^2O^3 + 8IH = 2ClH + 3H^2O + I^8;$$

seulement, pour qu'il n'y ait pas de réaction secondaire, il faut éviter une élévation de température. Cette réaction a servi à l'auteur à déterminer le degré de pureté de ses produits, en dosant l'iode mis en liberté, par la méthode de M. Bunsen, et l'acide chlorhydrique formé. C'est ainsi qu'il a reconnu la pureté absolue de l'acide chloreux en solution, en faisant passer dans l'eau les vapeurs de l'anhydride liquide émises entre 0° et + 8°.

Densité du gaz chloreux. D'après Millon et Schiel, le gaz chloreux occuperait 3 volumes, la densité trouvée étant 2,745. L'auteur a repris cette détermination en faisant usage du gaz émis par l'anhydride liquéfié dont il a rempli un espace connu et dont il a déterminé la quantité en titrant l'iode que ce gaz pouvait mettre en liberté. Il

faut seulement que l'anhydride liquide soit récemment préparé, sans quoi il renfermerait du chlore (et Cl^2O^4) qui abaisserait la densité du gaz. L'auteur a trouvé le nombre 4,046, le nombre théorique étant 4,123 pour $Cl^2O^3 = 2$ volumes.

La densité de l'anhydride chloreux liquide, récemment préparé, est égale à 1,387 ; un produit plus ancien, et renfermant par conséquent Cl^2O^4, avait pour densité 1,3298.

Hydrate chloreux. On a mentionné plus haut la formation d'un produit cristallin, dans la préparation du gaz chloreux ; ce produit est un hydrate. L'auteur l'a analysé. Deux expériences lui ont donné des nombres différant pour l'eau du simple au double ; un de ces produits renfermait 50,064 °/₀ d'eau, soit 6,63 molécules H^2O pour 1 molécule Cl^2O^3 ; l'autre, 67,43 °/₀, soit 13,68 molécules d'eau. L'auteur n'explique pas ces différences, mais pense qu'il existe plusieurs hydrates. Cet hydrate peut être exposé quelque temps à + 10° sans fondre, mais il se volatilise lentement, à une température plus basse, sans laisser de résidu.

L'auteur termine par des expériences sur la solubilité du gaz chloreux dans l'eau : 1 volume d'eau, à 8°5, sous la pression de $0^m,7529$, dissout 8 volumes 591 de gaz chloreux.

Préparation du chlorate de baryum, par M. Maurice BRANDAU (1).

On chauffe pendant une demi-heure au bain-marie un mélange de 1 molécule de sulfate d'alumine cristallisé du commerce $Al^2(SO^4)^3 + 18H^2O$, de 1 molécule d'acide sulfurique et de 2 molécules de chlorate de potasse avec assez d'eau pour former une bouillie claire : la réaction donne lieu à de l'alun et à de l'acide chlorique :

$$Al^2(SO^4)^3 + H^2SO^4 + 2KClO^3 = Al^2(SO^4)^3.K^2SO^4 + 2HClO^3.$$

Après le refroidissement, il cristallise de l'alun. On ajoute à la masse *froide* plusieurs fois son volume d'alcool, puis on filtre et on neutralise la liqueur filtrée par de l'eau de baryte qui forme du chlorate et du sulfate de baryum, et qui sépare un peu d'alumine ; on chasse la majeure partie de l'alcool, puis on filtre pour séparer le chlorate en dissolution et l'on évapore à cristallisation. Il faut, pour que ce chlorate soit bien pur, que le sulfate d'alumine et l'acide sulfurique aient été employés en léger excès.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 361. Septembre 1869.

Sur la solubilité de l'iode dans l'eau et dans l'iodure de potassium, par MM. L. DOSSIOS et W. WEITH (1).

Solubilité dans l'eau. — L'iode employé par les auteurs était exempt de chlore et de brome. Après avoir laissé l'iode en contact avec la liqueur aqueuse pendant 24 heures, en agitant de temps en temps, la proportion d'iode dissous a été déterminée au moyen d'une solution très-étendue et titrée d'hyposulfite de sodium (1cc correspondait à 0,0006175 gr. d'iode). Ce premier titrage a donné le résultat suivant : 1 litre d'eau à 6°,3 dissout 0,01519173 gr. d'iode.

Après deux jours de contact, la proportion d'iode avait augmenté, 1 litre d'eau à 6°,1 en renfermait 0,016981625 gr.

Après huit jours, l'iode dissous était de 0,01753842 gr. par litre à la température de 6°,2. Après 3 mois, la quantité d'iode était presque le double du dernier chiffre.

Cette augmentation de la quantité d'iode dissous est due à la formation d'acide iodhydrique; pour démontrer la présence de cet acide, on a enlevé l'iode libre au moyen du sulfure de carbone.

La liqueur, parfaitement incolore, était acide et ne bleuissait plus l'amidon; mais en ajoutant une goutte d'acide nitrique fumant, on obtenait immédiatement une coloration bleue.

Solubilité dans l'iodure de potassium.— On avait supposé que les solutions de l'iode dans l'iodure de potassium renferment des polyiodures de potassium; tout porte à croire, au contraire, que ce sont de simples dissolutions.

Le sulfure de carbone, l'éther, le chloroforme, en général tous les dissolvants de l'iode, enlèvent ce dernier complétement à ces dissolutions; un courant d'air produit le même effet. En précipitant la solution de l'iode dans l'iodure de potassium par l'acétate de plomb, on n'obtient pas un polyiodure de plomb, mais simplement un mélange d'iodure de plomb et d'iode.

Pour déterminer la solubilité de l'iode dans l'iodure de potassium, on a ajouté à des solutions d'iodure de potassium de différentes concentrations un excès d'iode, et on les a laissé pendant 10 jours en contact avant de les soumettre à l'analyse; l'iode libre a été titré avec de l'hyposulfite de sodium. Le tableau suivant indique, dans la première colonne, la densité de la solution, dans la seconde la proportion

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 379. Juin 1869.

d'iodure de potassium contenue dans 100 gr. de solution, et dans la troisième la quantité d'iode.

DENSITÉ à 7,9°	100 PARTIES DE SOLUTION RENFERMENT Iodure de potassium.	Iode.
1,0234	1,802	1,173
1,0433	3,159	2,303
1,0668	4,628	3,643
1,0881	5,935	4,778
1,1112	7,201	6,037
1,1382	8,663	7,368
1,1637	10,036	8,877
1,1893	11,034	9,949
1,2110	11,893	11,182
1,2203	12,643	12,060

De quelques faits propres à servir à l'histoire du soufre,
par **M. CHEVRIER** (1).

L'auteur s'est proposé de voir ce qui se produit lorsque la vapeur de soufre est en présence de quelques autres corps sous l'influence de l'étincelle électrique.

L'appareil dont il s'est servi se compose d'un ballon en verre d'un demi-litre, dont le col est fermé par un bouchon percé de quatre trous, contenant chacun un tube de verre. Dans deux de ces tubes passe un fil de platine communiquant avec une bobine de Ruhmkorff. Les deux autres servent, l'un à l'arrivée, l'autre à la sortie du gaz. Quand le ballon est plein de gaz, on chauffe du soufre placé dans le fond de ce vase de manière à le volatiliser, et l'on continue à faire arriver le gaz bulle à bulle.

1° *Oxygène.* Le mélange est peu explosif. Il se fait de l'acide sulfureux Il est très-facile de maintenir la température assez basse pour que le soufre ne s'enflamme pas dans l'oxygène.

2° *Hydrogène.* Il se forme de l'hydrogène sulfuré en assez grande abondance.

3° *Azote.* L'azote n'a pas donné de résultats.

4° *Protoxyde et bioxyde d'azote.* Ces gaz, soumis seuls à l'action de l'étincelle, se décomposent en partie; l'azote et l'oxygène isolés produisent des vapeurs nitreuses. Avec la vapeur de soufre, ils donnent de l'acide sulfureux, de l'azote et des vapeurs nitreuses.

5° *Oxy le de carbone.* Il se produit de l'oxysulfure de carbone en abondance.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 136.

6° *Acide carbonique.* On obtient de l'oxysulfure de carbone et de l'acide sulfureux.

Sur quelques réactions de l'acide chlorosulfurique, par **MM. James DEWAR** et **George CRANSTON** (1).

L'acide chlorosulfurique qui a servi aux recherches des auteurs a été préparé en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans de l'acide sulfurique de Nordhausen très-concentré, chauffé à 120°.

Dans le but d'obtenir l'acide trichlorométhylsulfureux, les auteurs ont chauffé un mélange de chloroforme et d'acide chlorosulfurique en vase clos à 120°; mais ils ont obtenu du gaz chloroxycarbonique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux, les produits de décomposition de l'acide trichlorométhylsulfureux, d'après les équations :

$$CHCl^3 + (SO^3H)Cl = HCl + CCl^3.SO^3H$$

et

$$CCl^3SO^3H = COCl^2 + HCl + SO^2.$$

En chauffant des quantités équivalentes de sulfure de carbone et d'acide chlorosulfurique à 100° en vase clos, on trouvait à la place des deux liquides non miscibles un seul qui surnageait des cristaux de soufre. Le gaz qui sortait du tube après l'ouverture de celui-ci était un mélange d'acide sulfureux, d'oxysulfure de carbone et d'acide chlorhydrique; en même temps le liquide qui se trouvait dans le tube disparaissait entièrement.

L'équation :

$$CS^2 + (SO^3H)Cl = COS + SO^2 + HCl + S$$

rend compte de la formation des produits obtenus. — En substituant l'acide sulfurique anhydre à l'acide chlorosulfurique, on obtiendra probablement une réaction analogue.

Sur la cristallisation des oxydes métalliques, par **M. SIDOT** (2).

L'auteur a obtenu l'oxyde magnétique de fer cristallisé en soumettant le sesquioxyde de fer à une température très-élevée, dans un creuset de platine entouré d'un creuset en terre, pendant deux heures environ. L'oxyde a l'apparence d'une masse fondue, d'aspect métallique, magnétique, cristallisée en octaèdres réguliers.

(1) *Chemical News*, t. XX, p. 174. Octobre 1869.
(2) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 201.

On obtient l'oxyde rouge de manganèse cristallisé en calcinant fortement dans les mêmes conditions le bioxyde de manganèse naturel.

L'oxyde de cadmium cristallisé s'obtient en faisant passer un courant d'oxygène sur de l'oxyde amorphe chauffé au rouge-blanc dans un tube de porcelaine pendant deux ou trois heures au moins. L'oxyde commence par fondre et donne un verre qui se volatilise pour aller cristalliser sur des rameaux d'amiante placés à l'extrémité de sortie du tube. On obtient par le même moyen l'oxyde de zinc en très-belles aiguilles prismatiques hexagonales. L'oxyde de chrome fournit dans les mêmes circonstances de belles lames hexagonales.

Quant aux oxydes de cobalt et de nickel, ils sont réduits par la chaleur seule.

Mémoire sur l'oxyde de fer magnétique et ses combinaisons salines, par M. J. LEFORT (1).

L'auteur prépare cet oxyde en précipitant un mélange de sels de protoxyde et de sesquioxyde de fer à équivalents égaux par de la potasse caustique en solution concentrée et bouillante.

Cet oxyde se dissout très-facilement dans l'acide chlorhydrique concentré, et la solution, d'un jaune d'or, abandonnée à la concentration sur de l'acide sulfurique, donne des cristaux en choux-fleurs,

$$FeCl + Fe^2Cl^3 + 18HO.$$

Chauffé, ce sel se décompose dans les deux chlorures. Avec l'acide sulfurique on obtient par le même moyen le sel

$$FeO,SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3 + 2SO^3 + 15HO.$$

Les sels insolubles de cet oxyde ne peuvent être obtenus par double décomposition, les oxydes se séparent.

Si on abandonne dans un flacon bien bouché de l'oxyde noir de fer avec de l'acide cyanhydrique, la liqueur se colore en vert foncé et contient le cyanure de fer $FeCy + Fe^2Cy^3 + 3HO$ découvert par Pelouze.

Sur les combinaisons du sulfate de zinc avec l'ammoniaque, par M. G. MUELLER (2).

Lorsqu'on ajoute de l'alcool ammoniacal à une solution ammoniacale concentrée de sulfate de zinc, il se sépare une couche sirupeuse

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 179.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 213. Août 1869.

qui, abandonnée à elle-même pendant plusieurs mois, fournit des cristaux dont l'auteur n'a pu déterminer la forme à cause de leur altérabilité, mais qui paraissent être des tétraèdres réguliers. Ces cristaux renferment $SO^4Zn.4AzH^3.2H^2O$.

En opérant le mélange précédant par les froids de l'hiver, l'auteur a obtenu directement d'autres cristaux, encore plus altérables; par une légère élévation de température, ils tombent en déliquescence, tandis que conservés au froid, ils ne tardent pas à s'effleurir. Ces nouveaux cristaux renferment $SO^4Zn.4AzH^3.4H^2O$.

Sur un chromate de zinc ammoniacal, par M. L. BIELER (1).

En dissolvant dans l'ammoniaque du chromate basique de zinc obtenu en précipitant 3 équivalents de sulfate de zinc par un équivalent de chromate neutre de potassium, et ajoutant de l'alcool à la solution, de manière que la diffusion des liquides ne puisse avoir lieu que lentement, l'auteur a obtenu une poudre cristalline jaune qui paraît être un mélange d'un chromate très-basique de zinc et de chromate de zinc ammoniacal. Ce précipité fut redissous dans l'ammoniaque, additionné de sel ammoniac (pour qu'une partie du zinc se trouvât en solution à l'état de chlorure difficilement précipitable par l'alcool). Par l'addition d'alcool à ce mélange il se produisit un précipité qui fut redissous à chaud dans l'ammoniaque ; le lendemain la solution renfermait des cristaux dont on obtint une nouvelle quantité en additionnant de nouveau les eaux mères d'alcool. Ces cristaux renferment $CrO^4Zn.4AzH^3.3H^2O$. Il forment des tables appartenant au système quadratique. Ils s'effleurissent facilement, sont décomposés par l'eau avec production d'un précipité volumineux, et perdent de l'ammoniaque à l'air.

Sur le borate de zinc ammoniacal, par M. E. BÜSCHER (2).

Lorsqu'on ajoute une solution chauffée à 50 ou 60° de 20 parties de borax à une solution également chaude de sulfate de zinc, on obtient un précipité qui n'est autre que du sulfate tétrabasique de zinc $SO^4Zn.3ZnO.7H^2O$, tout à fait exempt d'acide borique. Mais lorsqu'on verse peu à peu une solution de sulfate de zinc dans une solution chaude de borax, en grand excès, on obtient un précipité volumineux blanc qui, desséché à l'air, renferme 38,58 % d'oxyde de zinc et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 223. Août 1869.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 234. Août 1869.

36,55 d'eau qui se dégagent à 130°. Ce précipité, dissous dans l'ammoniaque, donne avec l'alcool un précipité floconneux d'oxyde de zinc; mais si à 4 gr. de précipité on ajoute 5 gr. d'acide borique, on obtient dans les mêmes circonstances des cristaux qui renferment

$$ZnO + 2Bo^2O^3 + 4AzH^3 + 6H^2O.$$

Ces cristaux sont des prismes rhomboïdaux droits ou des tables rhomboïdales, solubles dans l'ammoniaque, l'acide acétique, les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique; ils s'effleurissent à l'air. On les obtient aussi en dissolvant à chaud dans de l'ammoniaque de l'acétate de zinc obtenu avec 20 gr. de sous-carbonate de zinc et 38 gr. d'acide borique; ils se déposent alors par le refroidissement, ou par addition d'alcool.

Sur le borate de cuivre ammoniacal, par M. E. PASTERNACK (1).

D'après H. Rose, le précipité obtenu en mélangeant des solutions à équivalents égaux de borax et de sulfate de cuivre n'a pas une composition constante, à cause de l'action qu'exerce l'eau sur le borate de cuivre : elle lui enlève de l'acide borique. L'auteur a repris cette étude. En ajoutant peu à peu du sulfate de cuivre (2 p.) à du borax (1 p.) on obtient un précipité qui, lavé à l'eau, constitue du sulfate basique de cuivre. Si on verse la liqueur filtrée, qui renferme encore du cuivre, dans une solution chaude de 5 p. de borax, on obtient par le refroidissement un volumineux précipité bleu dont les eaux mères fournissent un nouveau précipité par l'ébullition; le premier de ces précipités renferme $5CuO + 2Bo^2O^3 + 12H^2O$, mais il ne paraît pas constituer un composé défini.

Pour obtenir le borate de cuivre ammoniacal, l'auteur fit dissoudre dans l'ammoniaque équivalents égaux d'acétate de cuivre et de borax, et ajouta à la solution la moitié de son volume d'alcool absolu sans mélanger les liquides. Après quelques jours déjà, il se déposa des cristaux qui finirent par former une croûte solide. Vus au microscope, ces cristaux apparaissent sous forme de tables rhomboïdales d'un beau bleu. Ils s'effleurissent à l'air en perdant de l'ammoniaque, et sont solubles dans les acides. Ils ont pour composition

$$\left.\begin{matrix}(BoO)^4\\ Cu\end{matrix}\right\} O^3 + 4AzH^3 + 6H^7O \quad (O=16\,;\ Cu=63,5).$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 227. Août 1869.

L'eau bouillante le décompose, il se dégage de l'ammoniaque et il se dépose du borate de cuivre.

On obtient aussi ce borate ammoniacal en ajoutant un équivalent d'acide borique à un équivalent d'acétate de cuivre dissous dans l'ammoniaque, ce qui occasionne la formation d'un précipité bleuâtre; on porte le tout à 100°, au bain-marie, et on filtre à chaud lorsque le précipité est devenu blanc (borate de chaux provenant d'impuretés) ou qu'il a disparu; par le refroidissement le sel ammoniacal se dépose. On peut le faire recristalliser dans l'ammoniaque.

Sur la transformation du phosphate d'urane en nitrate et sur un nitrophostate d'urane, par M. W. HEINTZ (1).

La méthode de dosage volumétrique de l'acide phosphorique par l'acétate d'urane (2), donne lieu à la formation de phosphate d'urane dont la transformation en azotate, pour utiliser de nouveau l'urane, soulève quelques difficultés. Pour y arriver, l'auteur dissout ce phosphate, lavé, séché et pesé, dans de l'acide azotique; il pèse la moitié de son poids d'étain pur et l'on en ajoute les 9/10 à la solution nitrique, puis il chauffe jusqu'à ce que l'étain soit transformé en acide stannique; si la solution donnait par l'ammoniaque un précipité non entièrement soluble dans l'acide acétique, on y ajouterait le reste de l'étain. Le précipité renferme tout l'acide phosphorique avec des traces seulement d'urane. On étend d'eau la liqueur filtrée, on la traite un instant par de l'hydrogène sulfuré pour séparer un peu d'étain qui pourrait se trouver en dissolution, puis, après filtration, on évapore à cristallisation.

A l'occasion de ces essais, l'auteur a observé une combinaison d'urane avec les acides azotique et phosphorique. La solution azotique du phosphate d'urane laisse déposer peu à peu un précipité cristallin jaune, formé de prismes microscopiques, qui se dissout dans l'eau chaude, mais en se décomposant; car celle-ci laisse déposer bientôt des tables rectangulaires microscopiques qui sont du phosphate basique d'urane $P^2O^5 + 2U^2O^3 + 10H^2O$. Le nitrophosphate lui-même renferme $PO^4U + AzO^4U + 8H^2O$; ce sel se décompose très-facilement par la chaleur en perdant de l'acide azotique; il est soluble dans les acides acétique, chlorhydrique et sulfurique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 216. Août 1869.
(2) Pincus. *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 300 (1859).

Formation du sulfure vert de manganèse par voie humide,
par **M. F. MUCK** (1).

Le sulfure rose de manganèse, obtenu par précipitation, devient vert quand on le chauffe; le produit vert doit être un oxysulfure, et non le sulfure MnS; car si l'on opère dans un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique il se produit des vapeurs de soufre. On obtient facilement le sulfure vert MnS en ajoutant du sulfure d'ammonium à une solution ammoniacale bouillante d'oxalate ammoniaco-manganeux, mais *non* lorsqu'on emploie les composés sodiques ou potassiques correspondants.

Le sulfure rose, vu au microscope, est amorphe; le sulfure vert est formé de petites tables quadrangulaires transparentes.

Les sels ammoniacaux et notamment l'oxalate empêchent en totalité ou en partie la précipitation du manganèse par le sulfure ammonique (Terreil, *Bulletin de la Soc. chim.*, IX, 442; How, *idem*, XVII, p. 48). Le sulfure de manganèse se dissout facilement dans les sels amoniacaux. La solution dans l'oxalate d'ammonium renferme tout le soufre à l'état de sulfure d'ammonium; un excès de ce dernier en précipite du sulfure vert. La solution dans le sulfate ammonique, au contraire, qui est aussi incolore, renferme le soufre à l'état de H^2S et probablement un sel

$$\left.\begin{matrix} AzH^2Mn \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} SO^4,$$

et donne avec un excès de sulfure ammonique un précipité rose de sulfure de manganèse.

La précipitation du manganèse par un excès de sulfure d'ammonium n'est pas la même pour tous les sels de manganèse.

Les solutions très-étendues et froides de chlorures et de sulfate de manganèse donnent du sulfure rose qui, après plusieurs semaines, ne tire pas sur le vert.

Les mêmes solutions chaudes, surtout celle du sulfate, donnent un précipité *floconneux* vert pâle.

Enfin, les mêmes solutions concentrées donnent un précipité couleur de chair, mais dont la couleur s'altère déjà à froid; après quelques minutes le précipité devient pulvérulent et vert.

Ces solutions, additionnées de beaucoup de sel ammoniac, fournis-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 580.

sent lentement un précipité compacte, noir verdâtre, de sulfure de manganèse.

Ce précipité est cristallin et se présente sous le microscope en tables octogonales régulières.

Le chlorure manganeux solide ainsi que le phosphate et l'oxalate sont transformés rapidement, à froid, en sulfure vert par le sulfure d'ammonium; le sulfate, plus lentement.

Le carbonate ne donne que du sulfure rose et jamais de sulfure vert.

Il est à remarquer que la transformation du sulfure rose en sulfure vert n'a lieu que s'il ne reste plus de manganèse en dissolution.

Le sulfure vert, obtenu par l'oxalate de manganèse et desséché dans un courant d'hydrogène sulfuré sec, renferme 7,43 °/₀ d'eau. Les précipités de sulfure d'un vert pâle paraissent être un mélange de sulfure rose et de sulfure cristallin vert. L'auteur n'a jamais obtenu de sulfure vert de manganèse en employant les sulfures de sodium ou de potassium.

Sur les produits de l'action de l'acide sulfureux sur le chlorure d'or,
par **M. A. HAASE** (1).

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte une solution aussi neutre que possible de chlorure d'or à une solution tiède de sulfite d'ammonium dans de l'ammoniaque concentrée, il se produit un précipité abondant d'or fulminant qui se redissout aussitôt, et la liqueur se colore en jaune. Il arrive finalement un moment où ce précipité commence à se déposer en paillettes; néanmoins, on peut encore, si l'on maintient la liqueur très-ammoniacale, ajouter une quantité notable de chlorure d'or sans que le précipité cesse de se dissoudre, quoique lentement. Il ne faut ajouter les dernières portions de chlorure d'or que très-lentement, sans quoi le précipité devient difficile à laver. L'or fulminant, ajouté directement à la même solution de sulfite, se dissout également, mais beaucoup plus lentement. Après quelque temps, si l'on refroidit bien et si la liqueur est restée assez ammoniacale, le précipité augmente. Ce précipité, stable en présence d'ammoniaque, est formé de tables rhomboïdales à six pans, blanches et soyeuses.

Ce composé est d'autant moins soluble dans l'ammoniaque que celle-ci est plus concentrée; à chaud, il s'en dissout un peu qui se dépose de nouveau par le refroidissement. Si on le fait bouillir avec de

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 535.

l'ammoniaque, il se décompose avec séparation d'or, et, quelquefois, d'une petite quantité d'un précipité cristallin jaune. Il se dissout dans le sulfite d'ammonium en se transformant en un autre sel. Les acides le décomposent en dégageant de l'acide sulfureux et en produisant un dépôt d'or. L'eau ne dissout que difficilement ce sel, en le décomposant et en en séparant tout l'or à l'état métallique; aussi ne faut-il laver ce corps qu'avec de l'eau ammoniacale et en se mettant autant que possible à l'abri de l'air, car ce dernier l'altère rapidement. Séché dans le vide, ce sel renferme :

$$AzH^4OSO^2 + 3(AzH^3AuO.SO^2) + 3aq,$$

ou $$5(AzH^3AuO.SO^2) + 2(AzH^4O.SO^2) + 2aq \text{ (1)}.$$

Si l'on arrête l'addition de chlorure d'or avant que ce composé ne se soit déposé, c'est-à-dire tant qu'il y a beaucoup de sulfite en excès, il se produit un composé d'or beaucoup plus soluble que le précédent et qui ne se transforme en ce dernier que par l'action d'un excès de chlorure d'or. Ce composé plus soluble appartient à la classe des sulfites aureux doubles déjà signalés par Himly.

Lorsqu'on ajoute peu à peu du bisulfite de soude à une solution très-alcaline et presque bouillante d'aurate de soude, la liqueur se colore fortement et il se sépare un précipité jaune d'aurosulfite de soude qui se redissout lentement; en continuant à ajouter du bisulfite jusqu'à ce que ce précipité ne se forme plus, on obtient une liqueur tout à fait incolore. Si l'on modifie ce procédé en faisant passer de l'acide sulfureux dans une solution très-alcaline d'aurate de soude chauffée vers 50°, on obtient un précipité rouge pourpre qui, redissous dans l'eau et traité de nouveau par SO^2, fournit également une solution incolore. Cette solution, évaporée sur le porte-objet du microscope, donne de belles aiguilles rouge pourpre de sel d'or et de sodium; néanmoins, on ne peut pas séparer ce sel par cristallisation des autres sels qui l'accompagnent, il faut d'abord le transformer en composé barytique. Celui-ci s'obtient en ajoutant au sel précédent une solution de chlorure de baryum, aussi longtemps qu'il s'y produit un précipité. Si la solution est étendue, elle ne précipite pas immédiatement, mais se colore d'abord en rouge, puis fournit un précipité léger, rouge pourpre, se colorant plus fortement à l'air, par suite d'une altération. Ce précipité n'est pas cristallin. Il a pour composition :

$$AuOSO^2 + 3BaO.SO^3 \ (+ xaq).$$

(1) S = 16; O = 8, etc.

Ce sel barytique, traité par le carbonate de soude, se décompose en donnant du carbonate de baryte et une solution incolore renfermant le sel de soude correspondant, qui se sépare par l'addition d'alcool à l'état d'un précipité rouge orange. Il faut avoir soin de ne pas ajouter en excès du carbonate de soude; on y arrive facilement en cessant cette addition avant que le carbonate de baryte soit tout à fait blanc; comme il peut rester alors un peu de sel barytique en dissolution, il faut séparer le premier précipité produit par l'alcool, filtrer et précipiter ensuite entièrement par ce dernier. Le sel de soude, exprimé dans du papier et séché dans le vide, renferme

$$AuO.SO^2 + 3NaO.SO^2 + 3aq.$$

Ce sel se dissout dans un peu moins de son poids d'eau, et cette solution, évaporée sur le porte-objet du microscope, donne d'abord des lamelles incolores, puis, par une évaporation plus avancée, des aiguilles rouges. C'est probablement le même sel avec une autre quantité d'eau; en effet, Himly l'a décrit avec 5aq.

L'air altère ce sel, surtout lorsqu'il est sec. Les acides minéraux le décomposent avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt d'or; les acides organiques ne le décomposent qu'incomplétement. L'hydrogène sulfuré ne précipite pas sa solution neutre, mais si l'on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique, il se sépare du sulfure d'or.

La solution ne précipite pas les sels de calcium, de strontium, de magnésium, d'aluminium, de zinc, de cuivre, de cobalt et de nickel; elle donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc qui devient immédiatement jaune; le précipité plombique se colore en rouge. Les sels ferreux n'y produisent ni précipité de sel double, ni dépôt d'or; le chlorure stannique donne un précipité jaune sale; le nitrate mercureux en sépare de l'oxydule d'or.

Le *sulfite aurosopotassique* s'obtient comme le composé sodique; il est encore plus soluble que ce dernier. L'alcool, ajouté très-lentement à sa solution, le sépare en fines aiguilles blanches devenant jaunâtres par la dessiccation; si l'alcool est ajouté brusquement, le sel se sépare à l'état d'un liquide jaunâtre épais.

La combinaison *ammonique* se comporte comme le sel potassique.

Action de l'acide sulfureux sur le chlorure platinique, par M. C. BIRNBAUM (1).

Lorsqu'on chauffe au bain-marie du chloroplatinate d'ammonium

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 504.

avec une solution aqueuse concentrée d'acide sulfureux, en remplaçant celui qui s'évapore, on obtient une solution jaune qui, concentrée à cristallisation et additionnée de nouveau d'un peu d'acide sulfureux, fournit à l'évaporation sur de l'acide sulfurique, d'abord des cristaux de chlorure platinoso-ammonique, puis des aiguilles jaunes, anhydres et déliquescentes renfermant du platine, de l'ammonium, du chlore et de l'acide sulfureux dans les rapports $Pt : 3Cl : SO^3 : 2AzH^4$ (1); mais il faut, pour que les 2 affinités du platinosum et les 2 de l'ammonium soient satisfaites, que la molécule renferme le reste HSO^3. En effet, la solution de ces cristaux, étant neutralisée par du carbonate de potassium, fournit des cristaux rhomboïdaux orange qui renferment les rapports ci-dessus plus un atome de potassium. L'acide sulfureux est combiné au platine et non à l'ammonium, car ce sel ne donne pas le sel vert de Magnus lorsqu'on y ajoute de l'ammoniaque, ce qui devrait avoir lieu si la combinaison renfermait du chlorure platineux; mais on obtient des aiguilles microscopiques blanches d'un sel qui renferme $(AzH^3)^4PtSO^3$. Le premier sel renferme donc

$$Pt\begin{cases}Cl \\ HSO^3\end{cases} + 2AzH^4Cl,$$

et la combinaison potassique,

$$Pt\begin{cases}Cl \\ KSO^3\end{cases} + 2AzH^4Cl.$$

On peut donc envisager la première combinaison comme de l'acide chloroplatoso-sulfureux uni à du sel ammoniac.

Le chlorure platinoso-ammonique se dissout dans le sulfite neutre d'ammonium en donnant une solution incolore. Celle-ci fournit par l'évaporation des cristaux paraissant monocliniques, d'un jaune pâle, qui renferment

$$Pt\begin{cases}Cl \\ AzH^4SO^3\end{cases} + (AzH^4)^2SO^3 + 3H^2O;$$

c'est donc du chloroplatoso-sulfite d'ammonium uni à du sulfite neutre d'ammonium.

Le chloroplatinate de potassium se comporte comme celui d'ammonium. Avec l'acide sulfureux, on obtient de beaux cristaux rhomboïdaux $Pt\begin{cases}Cl \\ 2KSO^3\end{cases} + KCl$.

Enfin, lorsqu'on fait agir le chlorure platoso-ammonique sur le sul-

(1) Pt = 197; O = 16; S = 32.

fite acide d'ammonium, les deux atomes de chlore sont remplacés par deux fois le résidu HSO^3, et l'on obtient des cristaux volumineux incolores ayant pour composition $Pt(HSO^3)^2 + 2AzH^4Cl + H^2O$. Ces cristaux perdent leur eau à 100°; à 150° ils perdent H^2SO^3. Cette combinaison doit être envisagée comme un acide bibasique, dont les sels restent à étudier.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les combinaisons de l'ammoniaque avec le cyanure et le sulfocyanate d'argent, par **M. W. WEITH** (1).

En chauffant du cyanure d'argent avec de l'ammoniaque ou en mélangeant du nitrate d'argent ammoniacal avec la solution d'un cyanure, on obtient par le refroidissement des cristaux incolores très-brillants de la formule

$$CAzAg + AzH^3.$$

Ce corps cristallise en prismes clinorhombiques; on a observé le prisme M, la base P et des modifications sur les angles E et O.

Les cristaux perdent très-vite leur ammoniaque par l'exposition à l'air ou par l'action de l'eau; mais on peut les chauffer avec de l'ammoniaque aqueuse à 200°, sans observer aucune décomposition.

Le sulfocyanate d'argent se dissout dans l'ammoniaque concentrée, et si on fait la dissolution à chaud, on obtient par le refroidissement des lames incolores et brillantes qui renferment

$$\left.\begin{matrix}CAz\\Ag\end{matrix}\right\}S + AzH^3.$$

Ce corps perd de l'ammoniaque à la température ordinaire; mais on peut le chauffer à 200°, avec une solution d'ammoniaque, sans l'altérer. Si l'on emploie pour la dissolution du sulfocyanate d'argent de l'ammoniaque étendue, les cristaux qui se déposent sont exempts d'ammoniaque.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér. t. v, p. 380 (juin 1869).

Chaleur de combustion de l'acide cyanique et de ses isomères, par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE (1).

1° *Acide cyanurique.* Cet acide a été brûlé par l'acide hypochloreux en solution saturée, qui le transforme en eau, en acide carbonique et en azote. L'action est assez rapide pour que la marche du calorimètre donne des indications d'une très-grande exactitude. On trouve 1940 calories pour la chaleur de combustion de 1 gramme d'acide cyanurique sec, soit 250.260 calories par équivalent.

2° *Acide cyanique.* On pourrait déduire la chaleur de combustion de ce corps de celle de l'acide cyanique : il suffirait d'ajouter à 1940 calories la chaleur que dégage 1 gramme d'acide cyanique, en se transformant en acide cyanurique. On a vérifié ce résultat par deux méthodes directes : la première repose sur l'emploi de l'acide hypochloreux, qui transforme l'acide cyanique en acide carbonique et en chlorure d'azote.

On détermine la quantité de chaleur dégagée dans ces circonstances, on en retranche la chaleur due à la décomposition de l'acide hypochloreux employé et on y ajoute la quantité de chaleur que dégage le chlorure d'azote en se décomposant. On a trouvé 2320 calories pour la chaleur de combustion de 1 gramme d'acide cyanique.

La seconde méthode repose sur l'emploi de l'acide sulfurique concentré, qui donne, en réagissant sur l'acide cyanique, de l'acide carbonique et du sulfate d'ammoniaque.

On retranche du nombre obtenu la chaleur de combinaison de l'ammoniaque avec l'acide sulfurique, puis on ajoute la chaleur de combustion du gaz ammoniac; on a trouvé 2260 calories.

En prenant la moyenne des deux nombres, c'est-à-dire 2290 calories comme représentant la chaleur de combustion de 1 gramme d'acide cyanique, on est conduit au nombre 1880 calories pour la chaleur de combustion de la cyamélide.

Préparation du sesquichlorure de carbone, par M. H. BASSETT (2).

On fait passer la vapeur de tétrachlorure de carbone CCl^4 lentement à travers un tube de verre d'une longueur de 70 à 80 centimètres, chauffé au rouge. Au bout du tube se trouve un récipient dans lequel

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 202.
(2) *Chemical News*, t. XX, p. 175. Octobre 1869.

se condense un liquide coloré en jaune. Ce liquide contient du sesquichlorure de carbone C^2Cl^6, de l'éthylène perchloré C^2Cl^4, et un peu de benzine hexachlorée C^6Cl^6, du tétrachlorure non altéré et du chlore. On l'expose à la lumière pour que le chlore libre se combine avec le chlorure C^2Cl^4; on distille alors au thermomètre jusqu'à 160°. Le résidu est du sesquichlorure coloré un peu en jaune, il se prend bientôt en masse et peut être purifié, soit par cristallisation, soit par distillation avec la vapeur d'eau. Le liquide qui a distillé avant 160° est saturé de chlore dans un endroit bien éclairé. On obtient de cette manière encore une certaine quantité de sesquichlorure de carbone parfaitement blanc, qu'on sépare du tétrachlorure de carbone par distillation.

Sur un nouveau mode de formation des nitriles, par M. L. HENRY (1).

L'auteur se sert, pour transformer les amides en nitriles, du persulfure de phosphore.

Acétonitrile. L'action du pentasulfure de phosphore sur l'acétamide se fait probablement en deux phases, d'après les équations :

$$\left(\begin{matrix}(C^2H^3O)\\H^2\end{matrix}\Big\}Az\right)^5 + P^2S^5 = \begin{matrix}C^2H^3S\\H^2\end{matrix}\Big\}Az + P^2O^5 \quad (2)$$

et

$$\left(\begin{matrix}C^2H^3S\\H^2\end{matrix}\Big\}Az\right)^5 = 5(C^2H^3)'''Az + 5H^2S.$$

Un mélange d'acétamide et de pentasulfure, fait d'après les proportions qu'indique cette équation, fond quand on le chauffe, et dégage de l'hydrogène sulfuré en abondance, en même temps qu'il distille un liquide jaune rougeâtre très mobile. Ce liquide est lavé avec une solution concentrée de soude, agité ensuite avec de l'oxyde de plomb, séché sur du chlorure de calcium et distillé au thermomètre. Presque la totalité passe entre 82 et 85°.

Benzonitrile. En employant de la benzamide à la place de l'acétamide, l'auteur a obtenu du benzonitrile bouillant de 187, à 188° et un corps bouillant vers 360°, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et l'éther. C'est probablement le produit de condensation du benzonitrile, la cyaphénine $(C^7H^5Az)^3$, découverte par M. Cloëz (3).

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 305 et p. 494. Juin et octobre 1869.

(2) Comme l'acide phosphorique formé d'après cette équation déshydrate l'acétamide, il est probable qu'on pourra augmenter la proportion de cette dernière. A. H.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 186 (1860).

L'oxamide $C^2O^2H^4Az^2$, soumise à l'action du pentasulfure de phosphore, a fourni de l'hydrogène sulfuré, du cyanogène libre et une petite quantité d'un corps solide jaune (sulfhydrate de cyanogène).

L'auteur a préparé encore, en commun avec M. J. de l'Escaille, d'après la même méthode, le butyronitrile, le valéronitrile, le capronitrile, le cumonitrile, le cinnamonitrile et le métachlorobenzonitrile. La butyramide, la valéramide et la capramide ont été préparés en faisant réagir le chlorure correspondant sur du carbonate d'ammoniaque sec. La capramide, qui n'a pas encore été décrite, constitue une masse blanche formée de feuilles nacrées; elle bout sans décomposition à 255°.

Les nitriles qu'on vient d'énumérer se combinent tous à l'acide bromhydrique avec dégagement de chaleur. Les composés qui prennent naissance peuvent être obtenus sous forme de cristaux; celui du cumonitrile est amorphe et vitreux.

Faits pour servir à l'histoire des combinaisons conjuguées, par M. C.-W. BLOMSTRAND (1).

Le platinocyanure de potassium K^2Cy^4Pt se combine très-facilement avec de l'iode; le produit d'addition $K^2Cy^4PtI^2$ cristallise en grands cristaux bruns; sous l'influence du brome ou du chlore l'iode est mis en liberté et en même temps il se forme les corps $K^2Cy^4PtBr^2$ et $K^2Cy^4PtCl^2$. Le premier forme des cristaux jaunes, et le dernier est le perchloroplatinocyanure de potassium de M. Knop.

L'auteur donne à ces substances la formule rationelle :

$$\left.\begin{matrix} K - Cy = Cy \\ K - Cy = Cy \end{matrix}\right\} Pt^{IV}Cl^2 \text{ (2).}$$

On obtient très-facilement les sels correspondants d'autres métaux. $BaCy^4PtBr^2$ cristallise en grandes tables quadratiques; le sel de zinc forme des cubes. Le sel de cuivre $CuCy^4PtCl^2$ cristallise en petits octaèdres quadratiques. L'acide $(H - Cy = Cy)^2PtBr^2$ constitue des aiguilles très solubles.

Les agents réducteurs enlèvent les halogènes à ces composés. En traitant ces sels par de l'eau de baryte ou par les sels d'argent, le brome ou le chlore sont simplement soustraits.

L'iode s'additionne très-facilement au cyanure aurosopotassique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 202 (1869).

(2) Le cyanogène est triatomique dans ces platinocyanures.

$AuCy^2K$; le corps $KCy^2Au'''I^2$ cristallise en longues aiguilles brunes très-fines; le sel de baryte $Ba(Cy^2AuI^2)^2$ forme des écailles brunes.

Les sels bromés sont rougeâtres, ceux des composés chlorés sont presque incolores; ils sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'azotite platoso-potassique de M. Lang (1)

$$\left.\begin{matrix} K-O-AzO=AzO-O \\ K-O-AzO=AzO-O \end{matrix}\right\}Pt''$$

fixe 1 molécule de chlore ou de brome; l'iode n'a pas d'action. Le sel

$$(K-O-AzO=AzO-O)^2Pt^{IV}Cl^2$$

cristallise en prismes jaunâtres; le sel bromé est d'un jaune foncé.

L'auteur considère comme terme intermédiaire entre les combinaisons nitrées du platine et les bases platiniques, le nitrite platoso-ammonique de M. Lang, et lui donne la formule

$$\left.\begin{matrix} H^3Az=AzO-O \\ H^3Az=AzO-O \end{matrix}\right\}Pt''.$$

Ce corps se combine directement avec du chlore et du brome en formant les composés

$$(H^3Az=AzO-O)^2Pt^{IV}Cl^2 \quad \text{et} \quad (H^3Az=AzO-O)^2Pt^{IV}Br^2.$$

Le premier sel cristallise en prismes jaune paille, le second est d'une couleur jaune rougeâtre. On peut remplacer dans ces sels le chlore ou le brome par des restes d'acides oxygénés [par $(SO^2.O^2)''$ par exemple]; le sulfate résultant de cette substitution

$$\left.\begin{matrix} H^3Az=AzO-O \\ H^3Az=AzO-O \end{matrix}\right\}Pt^{IV}\left\langle\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\rangle SO^2$$

forme des aiguilles jaunes.

L'auteur a encore observé que l'acide cyanique forme des sels doubles. Le sel double de cyanate de potassium et de platine est très-peu stable, celui de potassium et de cobalt au contraire cristallise en grandes tables ou en octaèdres quadratiques d'une couleur bleue magnifique, de la formule

$$\left.\begin{matrix} K-O-Cy=Cy-O \\ K-O-Cy=Cy-O \end{matrix}\right\}Co''.$$

(1) *Répertoire de chimie pure*, t. IV, p. 220 (1862).

Note sur l'oxalate d'argent,
par MM. W. THUDICHUM et Alf. WANKLYN (1).

Le Traité de chimie de Gmelin indique que l'oxalate d'argent retient énergiquement 2 p. % d'eau, ce qui pourrait faire croire que ce sel ne peut pas être obtenu à l'état sec. Il n'en est rien pourtant, et la dessiccation de ce sel n'offre pas de difficulté. Le sel desséché dans le vide sec, puis à 100°, est anhydre ou retient tout au plus 0,2 p.% d'eau.

Sur un nouveau mode de formation de l'acide sulfovinique,
par M. W. HEUSSER (2).

M. Carius a obtenu dans la réaction du chlorure de soufre sur l'alcool, les acides sulfureux et chlorhydrique, du soufre, du mercaptan, de l'éther sulfureux et une petite quantité d'un acide organique. L'auteur a étudié cet acide et il a constaté que c'est de l'acide éthylsulfurique.

Le produit de la réaction du chlorure de soufre sur l'alcool, décanté du soufre formé, a été versé dans l'eau pour séparer le sulfite d'éthyle; le liquide aqueux a été neutralisé avec de la baryte. La solution filtrée, évaporée au bain-marie ou dans le vide, a fourni du sulfovinate de baryte.

Pour expliquer la formation de l'acide éthylsulfurique, l'auteur admet que la réaction du chlorure de soufre sur l'alcool donne naissance aux éthers de l'acide hyposulfureux, qui se décomposent d'après les équations :

$$\left.\begin{matrix}S^2O\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 = S + \left.\begin{matrix}SO\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2$$

et $$\left(\left.\begin{matrix}S^2O\\C^2H^5.H\end{matrix}\right\}O^2\right)^4 = \left(\left.\begin{matrix}SO^2\\C^2H^5.H\end{matrix}\right\}O^2\right)^3 + S^4 + S\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5.\end{matrix}\right.$$

M. Warlitz (3) a montré que la potasse décompose le sulfite d'éthyle avec production d'acide éthersulfureux; en substituant la baryte à la potasse, l'auteur n'a obtenu que de l'alcool et du sulfite de baryum.

Action de l'oxygène sur le zinc-éthyle,
par MM. FRANKLAND et DUPPA (4).

Lorsqu'on traite une solution éthérée de zinc-éthyle par de l'oxy-

(1) *Journal of the Chemical Society* [2], t. VII, p. 292.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 249 (1869).
(3) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. IX, p. 143.
(4) *Journal of the Chemical Society* [2], t. VII, p. 33.

gène sec, il se forme des fumées blanches aussi longtemps qu'a lieu l'absorption de la moitié de la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation complète; la solution se trouble alors, pendant l'absorption de la seconde moitié de l'oxygène, et laisse déposer une poudre blanche; si pendant la première phase de l'oxydation on ajoute de l'eau à la liqueur, il se dégage de l'hydrure d'éthyle, tandis qu'après la seconde phase, l'eau est sans action. Dans la première phase, il se produit de l'éthylate de zinc-éthyle $ZnC^2H^5(C^2H^5O)$ soluble dans l'éther et décomposable par l'eau en hydrate de zinc, alcool et hydrure d'éthyle : dans la seconde phase c'est de l'éthylate $Zn(C^2H^5O)^2$ qui prend naissance.

Nouvelle méthode pour transformer les acides gras en alcools proprement dits, par M. Alex. SAYTZEFF (1).

En faisant agir à sec l'amalgame de sodium sur un mélange d'un acide gras avec son chlorure, l'auteur a obtenu l'alcool correspondant. C'est ainsi que l'acide acétique mélangé de chlorure d'acétyle fournit l'alcool ordinaire. L'auteur a obtenu par ce procédé les alcools éthylique, propylique et butylique.

Sur quelques composés isopropyliques, par M. L. HENRY (2).

Sulfocyanate d'isopropyle $\left.\begin{matrix}C^3H^7\\CAz\end{matrix}\right\}S$. Ce corps se prépare par l'action de l'iodure d'isopropyle sur une solution alcoolique de sulfocyanate de potassium; il bout de 149 à 151°; sa densité à 20° est égale à 0,963. Le sulfocyanate d'isopropyle ne se combine pas à l'ammoniaque, ce qui a lieu pour les véritables homologues de l'essence de moutarde.

Sulfure d'isopropyle $\left.\begin{matrix}C^3H^7\\C^3H^7\end{matrix}\right\}S$. On obtient cette substance en chauffant au bain-marie de l'iodure d'isopropyle avec une solution alcoolique de sulfure de potassium. Son point d'ébullition est situé vers 105°; comme le sulfure d'éthyle, il peut se combiner aux chlorures métalliques; dans une solution alcoolique de chlorure de mercure, il produit un précipité blanc cristallin de la formule $(C^3H^7)^2S + HgCl^2$.

Mercaptan isopropylique $\left.\begin{matrix}C^3H^7\\H\end{matrix}\right\}S$. Il se produit dans la réaction de l'iodure d'isopropyle sur le sulfhydrate de potassium. C'est un liquide incolore, bouillant à 45°. Le sulfhydrate d'isopropyle réagit violemment

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 551.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 495. Octobre 1869.

sur l'oxyde de mercure; le produit de cette réaction constitue une poudre blanche, soluble dans l'alcool bouillant, et cristallisant de cette solution en lamelles, de la formule $(C^3H^7)^2HgS^2$. La solution alcoolique du mercaptan précipite en blanc les sels de mercure et de cuivre, en jaune les sels de plomb.

Études sur les dérivés éthérés de l'alcool propylique, par MM. Ls. PIERRE et Ed. PUCHOT (1).

On trouvera dans ce travail des renseignements précis sur la préparation, la densité et les propriétés de l'iodure, du valérianate, du butyrate, de l'acétate, du formiate propyliques, et du propionate butylique et éthylique.

	Point d'ébullition.	Densité à 0°.
Iodure propylique	104°,25 à 104°,50	1,784
Valérianate	157°,00	0,887
Butyrate	137°,25	0,888
Acétate	103°	0,910
Formiate	82°,5 à 83°	0,919
Propionate butylique	135°,7	0,893
— éthylique	100°	0,913

Notices préalables, par M. J. WISLICENUS (2).

I. *Action du trisulfure de phosphore sur l'acétone.*

Si l'on verse de l'acétone (6 mol.) sur du trisulfure de phosphore (1 mol.) contenu dans un ballon surmonté d'un réfrigérant de Liebig, il se fait bientôt une réaction si vive que le liquide se met à bouillir; cette première réaction passée, on chauffe pendant quelques heures au bain-marie. Le liquide, dans le ballon, se sépare en deux couches après 24 heures; la supérieure renferme de l'acétone non altérée et un liquide bouillant de 183° à 185°, qu'on sépare par la distillation fractionnée. Ce corps forme une huile jaunâtre, d'une odeur très-désagréable et dont les vapeurs attaquent fortement les yeux; il est insoluble dans l'eau, miscible en toute proportion avec l'alcool et l'éther; la solution alcoolique précipite en blanc par le bichlorure de mercure.

L'analyse a fourni des chiffres correspondant à la formule C^3H^6S; mais le point d'ébullition élevé suffit pour faire supposer que la substance est un polymère du corps C^3H^6S; en effet, la densité de vapeur a été

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 506.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 324. Juin 1869.

trouvée égale à 5,0787, tandis que le nombre théorique pour $C^6H^{12}S^2$ est 5,114. L'auteur donne à cette substance le nom de disulfacétone.

Le cuivre attaque la disulfacétone à 200°; l'auteur est encore occupé de l'étude de cette réaction.

Le liquide inférieur, signalé plus haut, renferme des dérivés éthérés de l'acide phosphoreux et une certaine quantité de disulfacétone.

II. *Transformation de l'acide β-oxybutyrique en acide crotonique.*

L'auteur avait obtenu par la distillation de l'acide β-oxybutyrique un corps semblable à la lactide, mais qui fournissait, par l'ébullition avec de l'eau et du carbonate de zinc, un sel de zinc différent du β-oxybutyrate.

L'auteur a soumis ce corps à un examen approfondi, et a trouvé qu'il possède la composition et les réactions de l'acide crotonique $C^4H^6O^2$.

Le produit, purifié par compression et cristallisation dans l'éther, se dissout facilement dans l'eau, distille de 180° à 181° et fond de 71° à 72°. Le sel d'argent, préparé par double décomposition, se dissout difficilement dans l'eau bouillante et présente la composition $C^4H^5AgO^2$.

Recherches sur les produits de la fermentation alcoolique, par MM. Ls. PIERRE et Ed. PUCHOT (1).

Ces savants ont constaté dans le produit de la distillation des alcools de betterave la présence de

L'aldéhyde vinique,
L'alcool vinique,
L'alcool propylique,
L'alcool butylique,
L'alcool amylique,
L'acétate d'éthyle.

Ils ont extrait de ces liquides de grandes quantités de ces divers produits, et ils ont déterminé notamment quelques propriétés de l'alcool propylique.

L'alcool propylique normal bout à 98 degrés, son poids spécifique à 0° est 0,820. Sa force élastique à diverses températures est indiquée dans le tableau suivant :

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 95.

Température.	Force élastique.	Température.	Force élastique.
0°	10mm	60°	160mm
10	15	70	244
20	24	80	361
30	41	90	525
40	66	98	760
50	104		

Recherches sur les produits d'oxydation des alcools amylique, butylique et propionique,
par MM. Ls. PIERRE et Ed. PUCHOT (1).

Lorsqu'on soumet à l'action combinée du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique un de ces alcools, on obtient surtout l'acide normal, son aldéhyde et l'éther composé de cet acide; les proportions relatives des divers produits varient considérablement avec les proportions relatives d'alcool, de bichromate et d'acide sulfurique, avec la manière dont on les emploie et avec la proportion d'eau destinée à faciliter et à régulariser l'action.

L'éther composé étant beaucoup plus stable que l'aldéhyde et plus facile à séparer que celle-ci, les auteurs se sont attachés à l'obtenir dans la plus grande proportion possible, et ils pensent que la décomposition par la potasse, de l'éther ainsi obtenu, doit être un des moyens les plus sûrs d'obtenir à l'état de pureté l'acide correspondant.

Une des principales précautions consiste à maintenir le mélange à une basse température, et cet abaissement de température a paru d'autant plus avantageux que la formule de l'alcool est moins complexe et son équivalent numérique plus faible.

Les auteurs entrent dans des détails très-circonstanciés sur la préparation du valérianate d'amyle, du butyrate de butyle, et du propionate de propyle. On trouvera également dans ce mémoire des tableaux indiquant le poids spécifique de ces éthers et les volumes correspondants rapportés au volume à 0° pris pour unité, ainsi que la marche de la contraction qu'il subit en prenant pour point de départ et pour unité le volume à la température de l'ébullition.

Sur quelques corps qui se rattachent à la propylphycite,
par M. J.-G. WOLFF (2).

On sait que M. Carius a préparé, en partant de la glycérine, un al-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 266.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 29. Avril 1869.

cool $C^3H^8O^4$, renfermant quatre hydroxyles et qu'il a nommé *propylphycite* (1). Pour cela, il a introduit du brome dans la molécule de la dichlorhydrine et a soumis à un traitement convenable la dichlorhydrine bromée, $C^3H^5BrCl^2O$, ainsi obtenue.

On sait aujourd'hui que les corps jouant le rôle d'alcools renferment un groupe oxhydryle uni à 1 atome de carbone, en même temps que 2 atomes d'hydrogène. Or, la propylphycite renfermant 4 groupes oxhydryle pour 3 atomes de carbone seulement, il en résulte que le caractère d'un alcool proprement dit ne lui appartient qu'à l'égard de deux de ses atomes de carbone, le troisième étant uni à 2 oxhydryles. Cette constitution particulière de la propylphycite paraît digne de remarque et a engagé l'auteur à soumettre ce corps à une étude approfondie.

Bromodichlorhydrine de la propylphycite, $C^3H^4\left\{\begin{matrix}Cl^2\\Br\\OH\end{matrix}\right.$. — Pour préparer ce corps, on a fait réagir le brome sur la dichlorhydrine, dans le rapport des poids moléculaires, les deux corps étant parfaitement secs. Le mélange a été chauffé au bain-marie dans un ballon à reflux. Au bout de douze à seize heures, on a dirigé dans le liquide chauffé à 100° un courant de gaz carbonique sec. Le liquide qui reste est essentiellement formé par la bromodichlorhydrine.

Ce corps forme avec l'eau un hydrate qui cristallise très-facilement, ce qui donne le moyen de purifier le produit brut. Privé de son eau de cristallisation par la dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique, il constitue un liquide jaunâtre, fluide, très-irritant, soluble dans l'éther et dans l'alcool, un peu plus soluble dans l'eau. Sa densité à 17°,5 a été trouvée = 2,1426. Ses coefficients de dilatation ont été trouvés :

entre	3°,1	et	17°,5	0,000782
»	17°,5	et	36°,0	0,000869
»	36°	et	53°	0,000894
»	86°	et	100°,5	0,000999
»	3°,1	et	100°,5	0,000895

Lorsqu'on ajoute de l'eau à la bromodichlorhydrine, elle en dissout 1/6 à 1/5 de son volume. La solution se trouble lorsqu'on chauffe doucement ; lorsqu'on la refroidit à 0°, elle se prend complétement en une masse solide d'un blanc de neige, laquelle, débarrassée de l'excès d'eau par une compression rapide, peut être conservée dans des vases bien bouchés de 25 à 30°, sans altération. Exposés à l'air, les cristaux

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. IV, p. 385.

tombent en déliquescence. Séchés sur l'acide sulfurique, ils abandonnent la bromodichlorhydrine pure. On les obtient très-volumineux et sous forme de tables dérivées du système orthorhombique, en ajoutant de l'eau à la solution alcoolique jusqu'à ce que celle-ci commence à se troubler, et en l'abandonnant ensuite à l'évaporation spontanée.

Lorsqu'on chauffe la bromodichlorhydrine avec 2 à 3 fois son volume d'eau à 100°, elle se décompose. Il se dégage de l'acide carbonique, la liqueur devient acide et prend une odeur de phénol. Il se forme, dans cette réaction, des produits analogues à l'aldéhyde, que l'auteur n'a pas pu isoler. L'action de l'alcool à 120° donne lieu à la formation du chlorure d'éthyle et d'autres produits qui semblent être des dérivés hydroxyliques.

Trichlorhydrine de la propylphycite, $C^3H^4\left\{\begin{matrix}Cl^3\\OH\end{matrix}\right.$. Le chlore sec se comporte avec la dichlorhydrine comme le brome. Lorsqu'on introduit la dichlorhydrine dans des flacons remplis de chlore et qu'on les abandonne pendant plusieurs jours à la lumière solaire ou diffuse, il se forme de la dichlorhydrine chlorée, ou trichlorhydrine de la propylphycite. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée, très-irritant, de consistance oléagineuse, d'une densité de 1,4324 à 14°,0. Il bout de 172 à 173°. Il se comporte avec l'eau comme la bromodichlorhydrine, mais son hydrate fond déjà à — 4°.

Préparation et propriétés de la propylphycite. Il convient d'employer pour cette préparation de la bromodichlorhydrine pure. Pour cela, on dissout le produit brut, ou mieux encore l'hydrate cristallisé, dans l'eau, et l'on décompose la solution très-étendue par l'hydrate de baryte, d'abord à froid, puis à l'aide d'une douce chaleur. On précipite ensuite la baryte exactement par l'acide sulfurique, puis on enlève par le carbonate de plomb en excès les acides chlorhydrique et bromhydrique. La solution filtrée est évaporée au bain-marie, avec du carbonate de plomb; le résidu sec est épuisé par l'alcool, la solution alcoolique est évaporée, et la propylphycite ainsi obtenue est de nouveau dissoute dans l'eau, puis cette solution est évaporée de nouveau avec le carbonate de plomb. Le résidu est repris par l'alcool, puis redissous dans l'eau après l'évaporation de l'alcool, et la solution aqueuse est débarrassée de plomb par quelques bulles d'hydrogène sulfuré, puis d'une trace d'acide chlorhydrique par le carbonate d'argent, enfin d'une trace d'argent par l'hydrogène sulfuré. Evaporée et fortement concentrée dans l'acide, elle laisse la propylphycite sous forme d'une masse épaisse jaunâtre, parfaitement neutre, d'une saveur sucrée

et un peu gommeuse. Lorsqu'on évapore sa solution, on remarque une odeur particulière, analogue à celle de solutions de sucre bouillantes. Elle est miscible en toutes proportions avec l'eau et avec l'alcool. L'éther la précipite de la solution alcoolique sous forme de gouttes visqueuses qui s'attachent au verre. La solution aqueuse dissout l'hydrate barytique en formant une solution alcaline, *non précipitable par l'acide carbonique.*

Lorsqu'on chauffe la propylphycite avec précaution, elle commence à bouillir entre 150 et 160°, et paraît distiller sans altération. Mais le produit qui passe est acide. Chauffée brusquement à 190°, elle donne de l'acroléine, sans gaz, et le produit de la distillation est très-acide. L'acide formé paraît être un mélange d'acide acétique et d'acide acrylique.

L'auteur a étudié l'action du chlorure de soufre sur la propylphycite et celle du perchlorure de phosphore sur la triéthyline de la propylphycite, mais sans obtenir des résultats nets. Il a remarqué que l'acide iodhydrique détruit complétement la propylphycite à 100°.

Action de l'hydrogène naissant sur la bromodichlorhydrine. On a dissous la bromodichlorhydrine dans l'acide chlorhydrique et l'on a ajouté à la solution de l'étain et plus tard du zinc. Dans ces conditions, la bromodichlorhydrine a donné de la dichlorhydrine glycérique et il s'est dégagé du gaz propylène.

Action du sulfhydrate de potassium sur la bromodichlorhydrine. Les deux corps mélangés en solution alcoolique dans le rapport de 6 molécules du premier pour 1 molécule du second, réagissent avec dégagement de chaleur et d'hydrogène sulfuré, et formation de chlorure et de bromure de potassium. Après avoir chauffé le mélange pendant plusieurs heures au bain-marie, on a ajouté de l'eau. Il s'est déposé une masse floconneuse, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine. Ce corps constitue la sulfopropylphycite $C^3H^8O^2S^2$. Il se forme en vertu de la réaction suivante :

$$C^3H^4\left\{\begin{matrix}Cl^2\\Br\\OH\end{matrix}\right. + KHO + 4(KHS) = (C^3H^4)O^2S^2H^2K^2 + 2H^2S + KBr + 2KCl.$$

Bromodichlorhydrine. — Combin. potassique de la sulfopropylphycite.

Au contact de l'eau, la combinaison dipotassique de la sulfo-propylphycite est dédoublée, de manière à former de la potasse et le sulfo-alcool libre.

Après avoir lavé à l'eau le précipité blanc grisâtre, on le fait digérer

avec l'éther pour enlever la bromhydrine non décomposée. Après la dessiccation, il constitue une poudre d'un gris clair, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, la potasse, mais qui se dissout dans les solutions alcooliques des sulfures alcalins. Lorsqu'on le fait dissoudre jusqu'à refus dans une solution alcoolique bouillante de sulfhydrate de potassium, on obtient une liqueur rouge rubis qui laisse déposer, par le refroidissement, des grains durs. Cette solution donne: avec le chlorure de cuivre, un précipité d'un rouge brun qui renferme $C^3H^4.H^2Cu''.O^2S^2$; avec le même réactif et après l'addition d'ammoniaque, un précipité brun foncé qui renferme $C^3H^4.Cu''^2.O^2S^2$; avec le nitrate mercurique, un précipité jaune qui renferme $C^3H^4.Hg''^2.O^2S^2$.

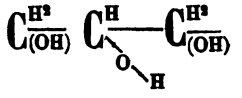
La sulfopropylphycite est oxydée lentement par l'acide nitrique et donne un acide sulfopropylphycitique $C^3H^8S^2O^8$, dont le sel barytique $C^3H^6Ba''S^2O^8$ est amorphe, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. L'auteur a obtenu le sel de cuivre, $C^3H^6Cu''S^2O^8$, et le sel de cuprammonium, $C^3H^6(Az^2H^6Cu'')S^2O^8$, du même acide. Ce dernier est à la propylphycite ce que l'acide éthylsulfureux est à l'alcool :

$C^2H^5.OH$ Alcool.	$C^3H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ Propylphycite.
$C^2H^5.SO^3H$ Acide éthylsulfureux.	$C^3H^4\left\{\begin{matrix}SO^3H\\SO^3H\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ Acide sulfopropylphycitique.

L'auteur exprime par les formules suivantes la constitution des dérivés de la glycérine, dont il est question dans ce mémoire :

$CH^2(OH)$	CH^2Cl	$CH^2(OH)$	CH^2Cl	$CH^2(SH)$	CH^2Cl
|	|	|	|	|	|
CH-O-H	CH-O-H	CHO-(OH)	CH-O-Br	CHO-OH	$CClCl$
|	|	|	|	|	|
$CH^2(OH)$	CH^2Cl	$CH^2(OH)$	CH^2Cl	$CH^2(SH)$	CH^2Cl
Glycérine (1).	Dichlorhydrine.	Propylphycite.	Bromodichlorhydrine.	Disulfopropylphycite.	Tétrachlorure d'allylène.

(1) L'auteur écrit cette formule :



C'est la formule ordinaire de la glycérine. Seulement, il admet que l'oxygène, uni à l'atome de carbone intermédiaire, et qui échange avec lui une atomicité,

L'auteur a préparé l'éther triéthylique de la propylphycite qui a été découvert par M. Carius. Cet éther se contracte notablement quand on le met en contact avec l'eau. Il présente à 15°,5 une densité égale à 0,96051. Son coefficient de dilatation entre 0 et 84° est égal à 0,001129.

Synthèse de l'acide crotonique, par MM. E. PATERNO et D. AMATO (1).

L'aldéhyde attaque le chlorure d'éthylidène quand on chauffe ces corps dans un tube scellé. On obtient de l'oxychlorure d'éthylidène, de l'élaldéhyde et de l'aldéhyde crotonique qui est le produit principal de la réaction. L'aldéhyde crotonique n'a jamais été obtenue pure par ce moyen ; elle constitue une huile d'une odeur irritante, volatile au-dessus de 90°. Cette huile, exposée à l'air, fournit un acide cristallisé, soluble dans l'eau, qui présente le point de fusion et tous les caractères de l'acide crotonique.

Sur les acides phénol- et nitrophénylsulfuriques, par M. A. KEKULÉ (2).

L'auteur a fait voir antérieurement que le phénol donnait deux acides sulfuriques conjugués qu'il a nommés *acides para-* et *métaphénolsul-*

n'est pas contenu dans la glycérine sous forme d'oxhydryle. Nous avouons ne pas comprendre cette distinction établie entre l'oxhydryle et un atome d'oxygène uni à un atome d'hydrogène. La différence paraît dans la notation de l'auteur (OH) et O-H ; mais on cherche vainement sur quoi elle se fonde en réalité.

Au reste, s'il était bien démontré que dans la bromodichlorhydrine le brome fût en rapport direct ou indirect avec l'atome de carbone intermédiaire, il nous paraîtrait plus naturel de supposer qu'il est substitué à l'hydrogène uni au carbone, plutôt qu'à celui de l'oxhydryle. En conséquence, les formules suivantes exprimeraient la constitution de ce corps et de la propylphycite :

$$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CBr.OH \\ | \\ CH^2Cl \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ OH\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} \quad = CH^2.OH\text{-}C(OH)^2\text{-}CH^2.OH$$

Bromodichlorhydrine. Propylphycite.

Si telle était la constitution de la propylphycite, c'est au groupe intermédiaire, CO^2H^2, qu'il faudrait attribuer la tendance de ce corps à jouer le rôle d'un acide bibasique faible, tendance marquée par l'existence de la combinaison barytique

$$CH^2.OH - CO.Ba - CH^2.OH.$$

Il est vrai que la formule attribuée à la propylphycite laisse subsister cette difficulté que le même atome de carbone est lié à deux oxhydryles. L'auteur élude, en réalité, cette difficulté, en admettant que cet atome de carbone est uni, non pas à 2OH, mais à $H + O^2H$. Ce serait du dioxhydryle, $O^2H = H^2O^2 - H$, substitué à H. Jusqu'ici, rien n'autorise à admettre qu'une telle substitution soit possible. Rien dans les propriétés de la propylphycite ne justifie la supposition qu'il renferme un reste du peroxyde d'hydrogène. A. W.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 479.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 530.

furique. Un mélange de phénol et d'acide sulfurique, abandonné à lui-même pendant plusieurs semaines, renferme presque exclusivement l'acide méta. Si l'on chauffe le mélange longtemps à 100° la quantité de l'autre acide augmente de plus en plus, et le produit final en est presque entièrement composé. De plus, lorsqu'on évapore au bain-marie l'acide métaphénolsulfurique séparé d'un de ses sels, il finit par se transformer totalement en acide paraphénolsulfurique. L'auteur ne croit pas ici à une transposition moléculaire proprement dite; il est plutôt porté à croire qu'il s'établit une réaction entre un grand nombre de molécules d'acide conjugué dont chacune abandonne à une molécule voisine son reste sulfurique, de manière à produire la modification la plus stable dans les conditions de l'opération.

L'auteur a cherché à obtenir la troisième modification de l'acide phénolsulfurique indiquée par la théorie, mais il n'y est pas encore parvenu avec certitude; il a obtenu à la vérité certains sels différant des autres par leur cristallisation, mais se transformant par une nouvelle cristallisation dans la modification méta ou para. En outre, traités par de la potasse fondue, ils fournissaient de la pyrocatéchine, tandis que théoriquement, la troisième modification devrait donner de l'hydroquinone.

L'auteur a aussi fait de nouvelles recherches sur l'acide nitrophénolsulfurique; il avait obtenu cet acide en partant de la modification volatile du nitrophénol; plus tard MM. Kolbe et Gauhe ont obtenu un acide de même composition, la modification para, par l'action de l'acide azotique sur l'acide phénolsulfurique. Ces deux acides sulfoconjugués sont identiques, comme s'en est assuré M. Kekulé.

Sur les acides valérianiques isomères, par M. W. de SCHNEIDER (1).

La théorie prévoit l'existence de quatre acides valérianiques :

I. Acide propylacétique. — II. Acide isopropylacétique. — III. Acide éthylméthyl-acétique. — IV. Acide triméthylacétique.

On ne connaît jusqu'à présent que deux acides de la composition de l'acide valérianique; c'est l'acide valérianique provenant de l'alcool amylique de fermentation, et l'acide isopropylacétique de MM. Frankland et Duppa (2). Ces deux acides sont probablement identiques.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv sér., t. v, p. 342. Juin 1869.
(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. x, p. 404 (1868).

L'auteur a cherché à préparer l'acide propylacétique en faisant réagir l'argent métallique en poudre sur un mélange d'iodure d'éthyle avec l'acide β-iodopropionique de M. Beilstein :

$$CH^3.CH^2I + CH^2I.CH^2.COOH + Ag^2 = 2AgI + CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.COOH.$$

Il a obtenu, en effet, un acide de la composition de l'acide valérianique, mais pas encore en assez grande quantité pour pouvoir en déterminer les propriétés physiques et pour faire l'étude de ses sels.

Dans la même réaction, on observe encore la formation d'un peu d'éther propionique et d'acide adipique.

Sur les acides sulfoconjugués de la benzine, par M. ROSS GARRICK (1).

Acide bromophénylsulfureux. On obtient cet acide, que M. Couper avait déjà préparé en 1857, par l'action de l'acide sulfurique fumant sur la benzine monobromée. L'acide libre séparé du sel de plomb par l'hydrogène sulfuré forme une masse cristalline radiée, très-déliquescente, fusible à 88°.

Le *sel de plomb* $(C^6H^4BrSO^3)^2Pb$ cristallise en mamelons demi-sphériques, ressemblant aux champignons, peu solubles dans l'eau froide. Le sel est anhydre.

Sel de cuivre $(C^6H^4BrSO^3)^2Cu + 6H^2O$. Tables monocliniques, d'un bleu clair : très-solubles dans l'eau.

Sel de zinc $(C^6H^4BrSO^3)^2Zn + 6H^2O$. Cristaux tricliniques incolores.

Sel de baryum $(C^6H^4BrSO^3)^2Ba$. Feuillets incolores argentés. Le sel ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Sel de calcium $(C^6H^4BrSO^3)^2Ca + 2H^2O$. Grands cristaux clinorhombiques incolores, efflorescents.

Sel de potassium $C^6H^4BrSO^3.K$. Il cristallise dans le système du prisme droit à base rhombe. Il fournit de la résorcine par la fusion avec la potasse. MM. Oppenheim et Vogt (2) sont arrivés au même résultat en employant le chlorophénylsulfite de potassium. L'acide bromophénylsulfureux appartient par conséquent à la série des combinaisons *para* (3).

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 549 (1869).

(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. x, p. 221 (1868).

(3) Si l'on désigne les atomes d'hydrogène de la benzine par les chiffres 1, 2, 3, 4, 5 et 6, en suivant le tour de la chaîne formée C^6H^6, on dit qu'une substance dérivant de la benzine par substitution de deux atomes d'hydrogène appartient à la série des combinaisons *ortho*, si la substitution s'est effectuée sur deux atomes d'hydrogène voisins, ou, en d'autres termes, si la substitution s'est faite aux endroits représentés par les chiffres 1,2 ou 1,6. Les chiffres 1,3 ou 1,5 indiquent que le corps appartient à la série des combinaisons *méta*, et enfin le symbole 1,4 signale le corps comme une combinaison de la série *para*.

Acide isobromophénylsulfureux. Cette substance se produit par l'action du brome à 100° sur l'acide phénylsulfureux. La réaction n'est pas nette; il se forme toujours de l'acide sulfurique libre et des produits de substitution solides de la benzine. Le produit de la réaction a été transformé en sel de plomb, lequel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, a fourni l'acide libre. Ce dernier forme une masse solide, très-déliquescente.

Le *sel de plomb* $(C^6H^4BrSO^3)^2Pb + 3H^2O$ se présente en petits cristaux granulaires, plus solubles dans l'eau que le sel de l'acide précédent.

Le *sel de zinc* $(C^6H^4BrSO^3)^2Zn + 6H^2O$ constitue une masse cristalline très-soluble dans l'eau.

Le *sel de baryum* $(C^6H^4BrSO^3)^2Ba + 2H^2O$ est très-soluble dans l'eau; il se présente sous forme d'une masse cristalline radiée.

Le *sel de calcium* $(C^6H^4BrSO^3)^2Ca + H^2O$ cristallise en petits cristaux incolores, qui ne s'effleurissent pas à l'air.

Le *sel de potassium* $(C^6H^4BrSO^3)K + H^2O$ est extrêmement soluble et forme de petits groupes étoilés. Ce sel paraît donner par la fusion avec la potasse de l'hydroquinone.

L'acide isobromophénylsulfureux appartient par conséquent à la série des *ortho*.

Acide phénylénedisulfureux $C^6H^4\left\{\begin{matrix}SO^3H\\SO^3H\end{matrix}\right.$. Cet acide a été préparé par MM. Hofmann et Buckton (1); l'auteur a suivi dans la préparation de cet acide la méthode de ces chimistes qui consiste à chauffer l'acide phénylsulfureux avec de l'acide sulfurique fumant.

L'acide libre est très-déliquescent.

Le *sel de plomb* $C^6H^4(SO^3)^2Pb + 2H^2O$ forme des cristaux granulaires très-solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre* $C^6H^4(SO^3)^2Cu + 4H^2O$ se présente sous forme de petits cristaux bleus, qui ne perdent complétement leur eau de cristallisation qu'à 140°.

Le *sel de zinc* $C^6H^4(SO^3)^2Zn + 4H^2O$ cristallise en aiguilles agglomérées, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum* $C^6H^4(SO^3)^2Ba + 1\ 1/2H^2O$ ne cristallise pas.

Le *sel de calcium* $C^6H^4(SO^3)^2Ca + H^2O$ ne cristallise pas non plus; il est plus soluble que celui de baryum.

Le *sel de potassium* $C^6H^4(SO^3K)^2 + 1/2H^2O$ constitue de petits cristaux transparents, bien formés; il se dissout aisément dans l'eau. En chauf-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. c, p. 157.

fant ce sel avec un excès de potasse caustique pendant 2 heures à 230°, l'auteur a obtenu de la résorcine; il croit que cette réaction peut être employée avantageusement pour la préparation de la résorcine, car elle en fournit presque la quanité théorique.

Dans la distillation d'un mélange de ce sel de potasse et de cyanure de potassium, il se forme du dicyanure de phénylène identique avec celui qu'a obtenu M. Irelan.

Sur l'acide monobromobenzylsulfureux, par M. GENZ (1).

L'auteur a étudié aussi l'action du brome sur l'acide phénylsulfureux; il décrit un sel de baryum peu soluble dans l'eau, cristallisant en mamelons de la formule :

$$Ba(C^6H^4Br.SO^3)^2 + H^2O.$$

Le sel de cuivre forme des lamelles vertes facilement solubles dans l'eau.

Le sel d'ammonium cristallise également en lamelles.

Sur les acides oxyphénylsulfureux isomères et sur l'action du chlorure de benzoyle sur leurs sels de potasse, par M. N. SOLOMMANOFF (2).

M. Kekulé (3) avait observé la formation de deux acides sulfoconjugués isomères dans l'action de l'acide sulfurique sur le phénol, et il leur avait donné les noms d'acides para- et méta-oxyphénylsulfureux. L'auteur est parvenu, en répétant les expériences de M. Kekulé, à isoler un troisième acide, et il propose de distinguer les trois acides isomères par les lettres α, β et γ.

Pour les préparer, on abandonne un mélange de 100 parties de phénol et de 90 parties d'acide sulfurique pur pendant plusieurs jours à lui-même; après ce temps, on dissout le produit dans l'eau, on enlève l'acide sulfurique par le carbonate de baryum, et on neutralise après filtration par le carbonate de potassium. Le liquide neutralisé est évaporé; les premières cristallisations renferment principalement l'α-oxyphénylsulfite de potassium; les cristallisations suivantes sont très-riches en β-oxyphénylsulfite de potassium, et les dernières eaux

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 405 (1869).
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 294. Mai 1869.
(3) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. VIII, p. 198. Septembre 1867.

mères contiennent le sel γ. On sépare ces sels complétement les uns des autres par une série de cristallisations successives.

L'α- ou para-oxyphénylsulfite de potassium $C^6H^4OH.SO^3K$ cristallise en feuillets hexagonaux; il est le moins soluble des trois sels; il supporte une température de 240°, sans décomposition; sa solution aqueuse donne, avec le sous-acétate de plomb, un précipité insoluble dans l'eau, même bouillante.

Le β- ou méta-oxyphénylsulfite de potassium cristallise de sa solution bouillante en aiguilles réunies en mamelons; à cet état il ne paraît pas renfermer une quantité d'eau de cristallisation bien constante. (On a trouvé dans les différents échantillons de 1 à 10 p. °/₀.) Par l'évaporation spontanée de sa solution aqueuse, on l'obtient sous forme de longues aiguilles aplaties renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation. Le sel fond de 235 à 240°, formant un liquide jaune qui fournit une masse vitreuse par le refroidissement. La solution dans l'eau précipite par le sous-acétate de plomb; le précipité se dissout dans l'eau bouillante et se dépose de nouveau par le refroidissement. Le sel de potassium s'effleurit très-vite à l'air.

Le γ-oxyphénylsulfite de potassium est le plus soluble des trois sels; il renferme $C^6H^4(OH)SO^3K + 2^1/_2H^2O$; il s'effleurit vite, cependant moins vite que le sel β; il ne fond pas à 240°. Le précipité blanc produit par l'acétate basique de plomb est peu soluble dans l'eau bouillante.

Action du chlorure de benzoyle sur les sels de potasse des acides oxyphénylsulfureux. — La réaction du chlorure de benzoyle sur l'α- et le β-oxyphénylsulfite de potassium a été déjà étudiée par MM. Engelhardt et Latschinoff (1). L'α-oxyphénylsulfite de potassium traité par le chlorure de benzoyle fournit de l'acide chlorhydrique, et le benzoyle se substitue à l'hydrogène typique, formant le sel $C^6H^4.O(C^7H^5O)SO^3K$; en employant le γ-oxyphénylsulfite de potassium, la réaction est tout à fait analogue; on obtient du γ-benzoyloxyphénylsulfite de potassium; ce sel est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante, et sa solution saturée se transforme, par le refroidissement, en une masse gélatineuse formée par une infinité de petites aiguilles; il est également soluble dans l'alcool bouillant, et cette solution présente la même particularité; seulement, les petits cristaux qui nagent dans la liqueur se réunissent après quelque temps et forment des aiguilles groupées en étoiles. Le sel de baryum se pré-

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. x, p. 272 (1867).

pare par double décomposition; il est peu soluble dans l'eau et se dépose de sa solution bouillante sous forme pulvérulente.

L'action du chlorure de benzoyle sur le β-oxyphénylsulfite de potassium est complétement différente. Cette réaction se fait à 125°, sans dégagement d'acide chlorhydrique; le produit formé est pâteux; il contient une huile neutre. Pour la retirer, on lave avec une solution de carbonate de potasse, on agite avec de l'éther qui dissout le corps huileux, on le décante et on l'évapore. Le résidu constitue une huile jaunâtre contenant du soufre; elle dépose après quelque temps des cristaux qui ne sont autres que le benzoate du phényle $C^6H^5O(C^7H^5O)$. L'auteur n'a pas pu isoler de cette huile d'autres corps bien définis.

Sur l'action de l'acide chlorosulfurique sur le phénol et sur l'α-oxyphénylsulfite de potassium,

par MM. A. ENGELHARDT et P. LATSCHINOFF (1).

L'acide chlorosulfurique réagit très-vivement sur le phénol; le mélange d'une molécule d'acide et d'une molécule de phénol s'échauffe, dégage de l'acide chlorhydrique et se transforme en un liquide rouge et épais. Après la réaction, on chauffe ce liquide encore pendant quelque temps pour chasser l'acide chlorhydrique dissous, ensuite on ajoute de l'eau et on neutralise par le carbonate de baryum. Le sel de baryum a été transformé en sel de potassium par double décomposition ; l'étude du dernier sel a montré que c'est de l'α-oxyphénylsulfite de potassium pur.

En employant dans cette réaction une molécule d'acide chlorosulfurique et deux molécules de phénol, il paraît se former une combinaison instable de SO^3 avec deux molécules de phénol. Ce produit est entièrement soluble dans l'eau; mais en le chauffant avant de le mettre en contact avec l'eau, il reste une partie insoluble, qui est du phénol. Même l'éther décompose ce composé, en dissolvant le phénol en excès.

L'acide chlorosulfurique réagit sur l'α-oxyphénylsulfite de potassium, avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'acide oxyphényldisulfureux.

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}SO^2H\\SO^2H\\OH.\end{array}\right.$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 297. Mai 1869.

Sur l'acide phosphoryl-oxyphénylsulfureux, par M. B. MAIKOPAR (1).

L'auteur a cherché à préparer l'acide phosphoryl-oxyphénylsulfureux de deux manières : 1° en faisant agir l'acide sulfurique anhydre sur le phosphate de phényle $(C^6H^5O)^3PhO$; 2° par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'α-oxyphénylsulfite de potassium, d'après l'équation

$$3C^6H^4(SO^3K)OH + PhOCl^3 = 3HCl + [C^6H^4(SO^3K)O]^3PhO,$$

mais il n'a réussi dans aucun cas.

Dans la première réaction il a obtenu un sel de baryte qui n'a pas une composition constante; c'est évidemment un mélange de plusieurs sels, dont la séparation est impossible, car ils sont incristallisables.

La seconde réaction n'a pas donné un meilleur résultat. L'oxychlorure de phosphore réagit facilement sur l'α-oxyphénylsulfite de potassium, mais le produit ne contient que du chlorure de potassium et une huile épaisse, jaune, soluble dans l'éther. Cette huile se solidifie après quelque temps, formant une masse vitreuse; elle renferme du chlore, du phosphore et de l'acide oxyphénylsulfureux.

L'analyse de ce corps n'a pas conduit à une formule déterminée.

L'eau le décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et un acide organique contenant du phosphore et du soufre.

Sur les produits de réduction du nitrazoxybenzol, par M. G.-A. SCHMIDT (2).

L'auteur a obtenu, en 1861, par la réduction du nitrazoxybenzol au moyen du sulfure d'ammonium, de l'aniline et deux bases organiques, dont l'une est très-soluble dans l'eau, tandis que l'autre ne l'est que peu. Il a repris ces recherches dont voici les résultats : La base soluble est la β-phénylènediamine de M. Hofmann; mais cette base n'est que le produit final, il se forme d'abord, à côté d'un peu d'*amidazoxybenzol*, la base peu soluble qui est l'*amidodiphénylimide*, $C^{12}H^{11}Az^3$ de MM. Martius et Griess (3), qui, par l'action prolongée de l'agent réducteur, se dédouble en aniline et β-phénylènediamine.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 298. Mai 1869.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 417, 1869.
(3) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. vi, p. 158 (1866).

Pour effectuer la réduction on opère comme il suit :

On chauffe à l'ébullition 1 partie de nitrazoxybenzol avec 10 parties d'alcool fort et on y ajoute une solution alcoolique de sulfure d'ammonium par petites portions (2 à 3cc.), jusqu'à ce que la dissolution des cristaux de nitrazoxybenzol soit complète et qu'il ne s'en forme plus par le refroidissement. Dans ces circonstances, on empêche presque complétement la formation d'aniline et de β-phénylènediamine. La solution alcoolique séparée du soufre formé est distillée au bain-marie pour chasser la plus grande partie de l'alcool, puis additionnée d'eau; on obtient des cristaux feuilletés jaunes, qui sont un mélange d'amidodiphénylimide et d'amidazoxybenzol. Ces cristaux sont traités par de l'acide chlorhydrique et de l'alcool faible, le mélange est porté à l'ébullition et filtré à chaud. Le chlorhydrate de la première base étant peu soluble, reste sur le filtre; la liqueur filtrée dépose d'abord une seconde portion de ce chlorhydrate et ensuite des cristaux roses du chlorhydrate d'amidazoxybenzol.

La substance peu soluble dans l'alcool est épuisée encore à plusieurs reprises par l'alcool bouillant et recristallisée enfin dans de l'alcool à 50 centièmes renfermant de l'acide chlorhydrique, ou dans une solution aqueuse très-étendue du même acide.

Le chlorhydrate d'*amidodiphénylimide* ou d'*amidazobenzol* (nom donné par M. Kekulé à ce corps, qui est préférable au premier) forme des feuillets ou des aiguilles, colorés en violet foncé et doués de l'éclat métallique. L'eau les décompose en les colorant en jaune. L'ammoniaque met la base en liberté; celle-ci cristallise dans l'alcool faible en feuilles rhomboïdales d'une couleur jaune. Elle fond à 127°,4 (MM. Martins et Griess indiquent 130°, mais l'auteur s'est assuré que la base préparée d'après leurs indications fond également à 127°,4). La base libre possède la formule $C^{12}H^{9}(AzH^{2})Az^{2}$; elle donne un composé argentique $C^{12}H^{9}(AzH^{2})Az.AgHO$, cristallisant en lamelles jaune d'or; la solution du chlorhydrate est précipitée en rouge brun par le chlorure de platine.

Amidazoxybenzol. Le chlorhydrate cristallisant en feuilles roses ne peut être purifié complétement par cristallisation; mais on y arrive facilement en agitant sa solution aqueuse bouillante, renfermant un peu d'acide libre, avec de l'étain. Après la décoloration de la liqueur, on la décante immédiatement de l'étain; on obtient alors par le refroidissement du chlorhydrate d'amidazoxybenzol en lamelles incolores argentées.

L'eau pure le décompose en le colorant en jaune: l'eau acidulée d'acide chlorhydrique le dissout sans décomposition; en le chauffant

on observe un dégagement d'acide chlorhydrique dès 100°. Ce chlorhydrate a pour formule $C^{12}H^{9}(AzH^{2})Az^{2}O.HCl$.

La base libre $C^{12}H^{9}(AzH^{2})Az^{2}O$ constitue des tables rhombiques d'un jaune moins foncé que l'amidazobenzol; elle est presque insoluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Son point de fusion est situé vers 138°,5 (non corr.); à 200° elle commence à se décomposer; il distille une huile brune, renfermant de l'aniline et de l'amidazobenzol; il se dégage de l'azote et il reste du charbon. Les sels de cette base sont incolores, cristallisent bien et sont peu solubles dans l'eau, surtout le sulfate. Le chlorure de platine produit dans la solution du chlorhydrate un précipité jaune de la formule $[C^{12}H^{9}(AzH^{2})Az^{2}O.HCl]^{2} + PtCl^{4}$. Le nitrate d'argent donne avec la solution alcoolique de la base un précipité jaune, formé de longues aiguilles. L'auteur n'a pas réussi à transformer l'amidazoxybenzol en amidazobenzol; le sulfure d'ammonium est sans action sur lui, et l'étain et l'acide chlorhydrique le réduisent en aniline et β-phénylènediamine.

L'auteur exprime la réduction du nitrazoxybenzol par l'équation :

$$3C^{12}H^{9}(AzO^{2})Az^{2}O + 11H^{2}S = 11S + 8H^{2}O + 2C^{12}H^{9}(AzH^{2})Az^{2} + C^{12}H^{9}(AzH^{2})Az^{2}O.$$

Sur la décomposition de la sulfocarbanilide et des composés analogues, par MM. V. MERZ et W. WEITH (1).

Les auteurs ont fait voir que l'hydrogène naissant, en solution acide, transforme la sulfocarbanilide en aniline; espérant arriver à la méthylène-dianiline, ils ont tenté l'action de l'hydrogène sur la sulfocarbanilide fondue; mais, dans ce cas encore, ils ont obtenu un résultat négatif et cette expérience les a conduits à modifier leurs vues sur le corps décrit sous le nom de tricarbhexanilide; ce corps a la même composition que la triphénylguanidine, et sa formule est, en conséquence, $C^{19}H^{17}Az^{3}$ et non $C^{39}H^{36}Az^{6}$; il en est de même de la tricarbhexatoluide, qui présente la composition de la tritolylguanidine $C^{22}H^{23}Az^{3}$. M. W. Hofmann est arrivé au même résultat (2).

La sulfocarbanilide donne, en effet, de la triphénylguanidine sous l'influence de la chaleur seule, en dégageant de l'acide sulfhydrique et en laissant distiller du sulfure de carbone. Pour isoler la triphénylguanidine, on reprend le résidu par de l'alcool chlorhydrique, on

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 583. — Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. x, p. 484, et t. xii, p. 63.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiii, p. 54.

ajoute de l'eau qui précipite la sulfocarbanilide inaltérée, puis on précipite la base par l'ammoniaque. La formation de ce corps est précédée du dédoublement d'une partie de la sulfocarbanilide en essence de moutarde phénylique et aniline, qui réagissent chacune sur un excès de sulfocarbanilide :

$$Az^2\begin{cases}CS\\(C^6H^5)^2\\H^2\end{cases} = Az\begin{cases}CS\\C^6H^5\end{cases} + Az\begin{cases}C^6H^5\\H^2\end{cases}$$

$$Az^2\begin{cases}CS\\(C^6H^5)^2\\H^2\end{cases} + Az\begin{cases}CS\\C^6H^5\end{cases} = CS^2 + Az^3\begin{cases}C^{IV}\\(C^6H^5)^3\\H^2\end{cases}$$

$$Az^2\begin{cases}CS\\(C^6H^5)^2\\H^2\end{cases} + Az\begin{cases}C^6H^5\\H^2\end{cases} = H^2S + Az^3\begin{cases}C^{IV}\\(C^6H^5)^3\\H^2\end{cases}$$

Ces deux produits intermédiaires peuvent du reste être constatés en recueillant les produits de la distillation dans de l'acide chlorhydrique. De même, la sulfocarbotoluide fournit de la tritolylguanidine identique avec le corps décrit sous le nom de tricarbhexatoluide.

La carbanilide, préparée par l'urée et l'aniline, fournit de même de la triphénylguanidine et de l'acide carbonique, d'après des réactions semblables aux précédentes.

Le triphénylguanidine se forme, en outre, à l'état de chlorhydrate, lorsqu'on fond la sulfocarbanilide avec du chlorure de plomb; il se dégage en même temps du sulfure de carbone et il se forme du sulfure de plomb.

L'aniline, en agissant directement sur la sulfocarbanilide, produit également de la triphénylguanidine (73 % de la quantité théorique). En général l'action des ammoniaques composées sur les urées sulfurées doit donner une guanidine trois fois substituée; celle de l'ammoniaque, une guanidine deux fois substituée, et l'urée elle-même doit donner, lorsqu'on la traite par l'ammoniaque, la guanidine normale (1).

La sulfocarbanilamide et l'aniline donnent, non de la diphénylguanidine, mais de la sulfocarbanilide, qui subséquemment fournit de la triphénylguanidine.

Les auteurs ont mentionné dans leur dernier mémoire (t. XII, p. 64) la formation d'une base cristallisable par l'action de l'acide chlorhydrique, à 170°, sur la sulfocarbanilide; cette base est de la triphényl-

(1) C'est en effet ce qu'a observé M. G. Bouchardat (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 961), qui a obtenu de la guanidine dans l'action du gaz ammoniac sec sur le gaz chloroxycarbonique, action qui, comme on sait, donne naissance à de l'urée.
ED. W.

guanidine. En opérant à une température plus basse il se forme beaucoup d'essence de moutarde phénylique; ceci a lieu notamment lorsqu'on fait bouillir au réfrigérant ascendant : il se dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré et il se forme en même temps du chlorhydrate d'aniline. Après 40 minutes, on distille. 100gr de sulfocarbanilide fournissent environ 47gr d'essence phénylique et 14gr de triphénylguanidine.

Avec la sulfocarbotoluide, la réaction s'établit plus difficilement; en distillant avec de l'eau le produit de la réaction, on obtient une huile incolore, à odeur d'anis, qui se prend bientôt en longues aiguilles et qui constitue l'essence de moutarde tolylique, identique avec celle de M. Hofmann (1); il se forme en même temps de la triphénylguanidine.

La triphénylguanidine se forme à l'état de chlorhydrate, par l'action du chlorhydrate d'aniline sur l'essence de moutarde phénylique. Quant à la constitution de la triphénylguanidine obtenue dans ces différentes circonstances, les auteurs remarquent qu'elle est très-différente du composé désigné par M. Hofmann sous le nom de carbotriphényltriamine et plus tard sous le nom même de triphénylguanidine, et obtenu par l'action de l'aniline sur le chlorure de carbone. La forme cristalline et la solubilité des chlorhydrates et chloroplatinates sont très-différentes. La théorie indique, du reste, trois triphénylguanidines que les auteurs formulent ainsi :

$$a.\ \begin{array}{l} Az<\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix} \\ | \\ C = Az - C^6H^5 \\ | \\ Az<\begin{matrix}H\\C^6H^5\end{matrix} \end{array} \qquad b.\ \begin{array}{l} Az<\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix} \\ | \\ C = Az - H \\ | \\ Az<\begin{matrix}H\\C^6H^5\end{matrix} \end{array} \qquad c.\ \begin{array}{l} Az<\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix} \\ | \\ C = Az - C^6H^5 \\ | \\ Az<\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \end{array}$$

La triphénylguanidine *a* ne peut donner que de l'aniline par l'action des alcalis; *b* et *c* peuvent, en outre, fournir de la diphénylamine et de l'ammoniaque. Le produit obtenu par les auteurs ne donne que de l'aniline et du carbonate de potassium; c'est donc la triphénylguanidine *a*. L'acide chlorhydrique à une température élevée agit de même. La triphénylguanidine est décomposée de la même manière.

Lorsqu'on traite le chlorhydrate de triphénylguanidine par $^1/_2$ partie de chlorate de potasse et un peu d'acide chlorhydrique, on observe une coloration d'abord jaune, puis verdâtre, et la formation de flocons solubles dans l'alcool avec une belle coloration violette. Ces nuances sont variables suivant la proportion de chlorate employée. L'eau de

(1) Voir *Bulletin*, t. XII, p. 363.

chlore occasionne dans la solution du même sel un trouble blanchâtre qui devient lilas lorsqu'on chauffe. Toutes les préparations de guanidine obtenues par les divers moyens indiqués donnent lieu aux mêmes colorations, à quelques détails près.

La préparation en grand de la triphénylguanidine ne souffrirait aucune difficulté, si ce corps devait être appelé à rendre des services dans l'industrie.

Sur quelques dérivés de la bromaniline, par M. W. OTTO (1).

Diphénylsulfocarbamide bibromée. On l'obtient par l'ébullition prolongée d'une solution alcoolique de bromaniline (obtenue par l'acétanilide bromée) avec du sulfure de carbone. Ce composé cristallise dans l'alcool en longs prismes incolores, fusibles à 178° et se concrétant à 154°; il commence à se sublimer à 200°; insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther, il se dissout facilement dans l'alcool bouillant. Il renferme

$$(C^6H^4Br)^2\left.\begin{matrix}CS\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Diphénylcarbamide bibromée. Ce corps ne se forme pas par l'action de l'oxyde de mercure sur le composé précédent, mais on l'obtient en chauffant à 150-170° de la bromaniline avec de l'urée. Il cristallise en petits prismes réguliers qui ne se dissolvent que difficilement dans l'alcool, même bouillant; à 220-225°, il se sublime sans fondre. Il renferme

$$(C^6H^4Br)^2\left.\begin{matrix}CO\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$$

L'auteur a obtenu le même composé en cherchant à préparer a diphénylsulfocarbamide bibromée par l'action du brome sur la diphénylsulfocarbamide (sulfocarbanilide) en solution alcoolique; mais cette réaction donne lieu à un dépôt de soufre, et la solution abandonne après quelque temps des cristaux qui ne sont autre chose que de la diphénylcarbamide bibromée, qui se présente en petites aiguilles se sublimant déjà à 215°.

Diphénylcarbamide tétrabromée Lorsqu'on traite à 100°, en tubes scellés, la solution alcoolique de diphénylsulfocarbamide, on obtient ce dérivé tétrabromé qui cristallise en aiguilles soyeuses blanches,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 406.

réunies en faisceaux, aussi peu soluble dans l'alcool que le précédent et se sublimant vers 230-235°. L'analyse conduit à la formule

$$(C^6H^3Br^2)^2\left.\begin{matrix}CO\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Essence de moutarde phénylique bromée. On l'obtient en distillant la diphénylsulfocarbamide bibromée avec de l'anhydride phosphorique. Elle cristallise en aiguilles étoilées incolores, d'une odeur d'anis, fusibles à 60° et se concrétant à 48°; elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Elle a pour formule

$$C^6H^4Br\left.\begin{matrix}CS\\\end{matrix}\right\}Az.$$

Sur le diazocyanobenzol, par M. F. GRIESS (1).

L'acide amidobenzoïque s'unit à une molécule de cyanogène, avec formation du composé $C^7H^5(AzH^2)O^2,2CAz$, qui, soumis à la distillation sèche, fournit de l'aniline cyanée (amidobenzonitrile) (2). L'auteur a obtenu, en faisant agir l'acide nitreux sur ce dernier composé, en présence d'acide nitrique, de l'azotate de diazocyanobenzol,

$$2C^6H^4(CAz)AzH^2 + Az^2O^3 + AzHO^3 = 3H^2O + 2C^6H^3(CAz)Az^2.AzHO^3.$$

Le diazocyanobenzol est peu soluble dans l'eau; il cristallise en aiguilles explosives; la solution aqueuse donne avec le chlorure de platine un précipité rouge formé d'aiguilles. Le sel d'or correspondant se précipite sous forme d'une huile, qui se solidifie après quelque temps. Le diazocyanobenzol, traité par une solution de brome dans l'acide bromhydrique, donne un perbromure de la formule $C^6H^3(CAz)Az^2HBr^3$, qui se transforme sous l'influence de l'ammoniaque en diazocyanobenzolimide, d'après l'équation :

$$\underset{\text{Perbromure de bromhydrate de diazocyanobenzol.}}{C^6H^3(CAz)Az^2HBr^3} + 4AzH^3 = \underset{\text{Diazocyanobenzolimide.}}{C^6H^3(CAz)Az^2\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}Az} + 3AzH^4Br.$$

Cette substance est presque insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool chaud, et cristallise de cette solution en longues aiguilles d'une couleur jaune de soufre, fusibles à 51° et détonant à une température plus élevée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 369 (1869).

(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. IX, p. 59 (1868), et t. XII, p. 53 (1869).

En chauffant un mélange de carbonate de sodium et du sel de platine mentionné plus haut, on obtient de la chlorocyanobenzine (chlorobenzonitrile) cristallisant en aiguilles fusibles à 39°.

Le nitrate de diazocyanobenzol, traité par l'acide iodhydrique, a fourni à l'auteur de l'iodobenzonitrile :

$$C^6H^3(CAz)Az^2.AzHO^3 + HI = C^6H^4(CAz)I + Az^2 + AzHO^3.$$

L'iodobenzonitrile est insoluble dans l'eau, très-soluble au contraire dans l'alcool et l'éther; il se présente sous forme d'aiguilles blanches qui fondent à 41°; son odeur rappelle celle de l'essence d'amandes amères.

Sur la paratoluidine,
par MM. H. HUEBNER et O. WALLACH (1).

Les auteurs n'ont pas pu constater de différences notables entre les dérivés respectifs, bromés, nitrés et amidés, du bromotoluène liquide et du bromotoluène cristallisé (le bromotoluène ordinaire paraît contenir une petite quantité d'un autre isomère liquide).

De la bromoparatoluidine fut transformée en toluidine par l'action de l'amalgame de sodium; la paratoluidine (2) distille avec la vapeur d'eau; desséchée sur de la potasse, elle ne se concrète pas encore à — 21°, elle bout à 196-198° (non corrigé). Elle jaunit lentement sous l'influence simultanée de l'air et de la lumière. L'alcool et l'éther la dissolvent facilement; l'eau en dissout également un peu. Sa densité est un peu plus forte que celle de l'eau; ses vapeurs sont légèrement alcalines. Elle donne des sels très-solubles, cristallisant plus difficilement que ceux de la base bromée.

Sulfate de paratoluidine $(C^6H^4AzH^2.CH^3)^2SO^4H^2$. Aiguilles extrêmement solubles. On l'obtient à l'état d'un précipité blanc de neige lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique à la solution éthérée de la base libre. La solution alcoolique de ce sel se colore rapidement en violet sous l'influence de la lumière. L'*azotate* forme des lamelles incolores; le chlorhydrate, des aiguilles très-solubles; l'*oxalate*, des aiguilles brillantes renfermant de l'eau de cristallisation qui se perd par l'exposition sur de l'acide sulfurique. Le *tartrate* est également en aiguilles incolores.

Le chlorure d'acétyle agit énergiquement sur la paratoluidine, le

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 530.
(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 310 et 387.

produit de la réaction, qui est de l'*acéparatoluide* $C^6H^4.CH^3.AzH.C^2H^3O$, se purifie par des lavages à l'eau ammoniacale et par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool faible. Ce composé forme de longues aiguilles incolores, fusibles à 105-106° (l'acétoluide fond à 145°,5), solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau.

Sur la constitution de la pseudotoluidine, par M. W. KŒRNER (1).

Dans ce travail, l'auteur établit que l'action de l'hydrogène naissant sur le bromotoluène mononitré, préparé avec le bromotoluène cristallisé, donne naissance à la pseudotoluidine, résultat auquel sont arrivés de leur côté MM. Rosenstiehl et Nikiforoff.

Si l'on traite une solution aqueuse de nitrate de pseudotoluidine contenant un excès de ce sel en suspension, par l'acide nitreux, en prenant soin que le mélange soit bien refroidi, ce sel se dissout peu à peu et se transforme en nitrate d'un diazotoluène nouveau, sans dégagement d'azote. En ajoutant un excès d'acide sulfurique dilué et refroidi à la solution formée, et en précipitant le tout par de l'alcool absolu et de l'éther sec, on obtient le sulfate de ce diazotoluène en longues aiguilles incolores.

Ce composé, chauffé au bain-marie avec de l'acide iodhydrique dilué, fournit une modification nouvelle du toluène monoiodé qui correspond à la série des orthodérivés. Cet iodotoluène redistillé est un liquide incolore, qui donne avec l'acide nitrique un produit cristallisé, sans perdre de l'iode. Soumis à l'action d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, il s'attaque lentement en donnant l'acide orthoiodobenzoïque fondant à 172°,5. Celui-ci, fondu avec la potasse, se convertit en acide oxybenzoïque. Ce dernier correspond à l'hydroquinone, à l'acide nitrobenzoïque et à l'acide amidobenzique.

La toluidine ordinaire appartiendrait à la série des paradérivés; de sorte que l'on aurait les rapports suivants :

	Ortho	Para	Méta
$C^6H^4.CH^3.AzH^2$	Pseudotoluidine.	Toluidine ordinaire.	*Manque.*
$C^6H^4.COOH.AzO^2$	Ac. nitrobenzoïque.	Ac. nitrodracylique.	*Manque.*
$C^6H^4.COOH.AzH^2$	Ac. amidobenzoïque.	Ac. amidodracylique.	Ac. anthranilique.
C^6H^4 COOH.OH	Ac. oxybenzoïque.	Ac. para-oxybenzoïque.	Ac. salicylique.
$C^6H^4.OH.OH$	Hydroquinone.	Résorcine.	Pyrocatéchine.
$C^6H^4.CH^3.OH$	Orthocrésol.	Crésol du goudron.	*Manque.*
$C^6H^4.CH^3.AzO^2$	Nitrotoluène liquide.	Nitrotoluène cristallisé.	*Manque.*

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 475.

Sur la nature du vert d'aniline,
par MM. A. W. HOFMANN et Ch. GIRARD (1).

Les auteurs, après avoir donné le mode industriel de préparation du vert d'aniline, font connaître sa composition, qu'ils représentent par la formule suivante :

$$C^{25}H^{33}Az^3OI^2 = C^{20}\begin{matrix}H^{16}\\(CH^3)^3\end{matrix}Az^3\begin{Bmatrix}CH^3I\\CH^3I\end{Bmatrix},H^2O.$$

Telle est la formule de ce corps desséché au-dessus de l'acide sulfurique; lorsqu'on expose ce sel dans le vide, il perd une molécule d'eau, puis il se décompose lentement. La composition de cet iodure a été contrôlée par celle du composé platinique correspondant qui est brun, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et dont la formule est :

$$C^{25}H^{31}Az^3PtCl^6 = C^{20}\begin{matrix}H^{16}\\(CH^2)^3\end{matrix}Az^3\begin{Bmatrix}CH^3Cl\\CH^3Cl\end{Bmatrix},PtCl^4.$$

Le plus beau des composés correspondant à cet iodure est le picrate qui se forme quand on ajoute à la solution aqueuse de l'iodure une solution d'acide picrique. Il se forme un précipité insoluble qui, redissous dans l'alcool bouillant, se dépose par le refroidissement en magnifiques prismes d'un jaune verdâtre dans la lumière transmise, et de l'aspect du cuivre décapé dans la lumière réfléchie; sa formule est :

$$C^{37}H^{35}Az^9O^{14} = C^{20}\begin{matrix}H^{16}\\(CH^3)^3\end{matrix}Az^3\begin{Bmatrix}(CH^3)C^6H^2(AzO^2)^3O\\(CH^3)C^6H^2(AzO^2)^3O\end{Bmatrix}.$$

L'acétate cristallise en aiguilles fines, et le nitrate en prismes.

Quand le vert abandonné à lui-même se transforme en violet, il se sépare une molécule d'eau et une molécule d'iodure de méthyle :

$$C^{20}\begin{matrix}H^{16}\\(CH^3)^3\end{matrix}Az^3\begin{Bmatrix}CH^3I\\CH^3I\end{Bmatrix},H^2O = \underbrace{C^{20}\begin{matrix}H^{16}\\(CH^3)^3\end{matrix}Az^3,CH^3I + H^2O + CH^3I}_{\text{Violet.}}.$$

Lorsque, dans la préparation du vert à l'iode, on s'éloigne des conditions ordinaires, il se forme un produit secondaire incolore qui, desséché dans le vide, a pour formule :

$$C^{28}H^{42}N^3I^3O = C^{20}\begin{matrix}(CH^3)^2\\H^{16}\\(CH^3)^3\end{matrix}Az^3\begin{Bmatrix}CH^3I\\CH^3I\\CH^3I\end{Bmatrix}H^2O.$$

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 593.

Ce corps doit être considéré comme une leucaniline octométhylique, car on peut la former en faisant réagir directement l'iodure méthylique sur la leucaniline. Si l'on ajoute à une solution concentrée de l'iodure du vert dans l'eau ou dans l'alcool, de la potasse, de la soude ou même de l'ammoniaque, on obtient un précipité qui s'agglomère rapidement en une masse résineuse; l'addition d'une grande quantité d'eau redissout complétement ce précipité en donnant naissance à une liqueur bleu ardoise qui devient rapidement incolore; l'addition de l'acide acétique reproduit la nuance verte primitive. Les auteurs ne sont pas parvenus à isoler cette base non plus que celles qui correspondent aux deux autres iodures décrits plus haut.

En résumé, l'on connaît aujourd'hui :

L'iodhydrate de rosaniline	$C^{20}H^{19}Az^3,HI.$
L'iodhydrate de méthylrosaniline	$C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{18}\\CH^3\end{matrix}\right.Az^3,HI.$
L'iodhydrate de diméthylrosaniline	$C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{17}\\(CH^3)^2\end{matrix}\right.Az^3,HI.$
L'iodhydrate de triméthylrosaniline	$C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{16}\\(CH^3)^3\end{matrix}\right.Az^3,HI.$
Iodure méthylique de triméthylrosaniline	$C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{16}\\(CH^3)^3\end{matrix}\right.Az^3,CH^3I.$
Diiodure méthylique de triméthylrosaniline	$C^{20}\left\{\begin{matrix}(H^{16}\\CH^3)^3\end{matrix}\right.Az^3,(CH^3I)^2.$
Triiodure méthylique de triméthylrosaniline	$C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{16}\\CH^3)^3\end{matrix}\right.Az^3,(CH^3I)^3.$
Triiodure de pentaméthylleucaniline	$C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{16}\\(CH^3)^2\end{matrix}\right.Az^3,(CH^3I)^3.$

Dans la série éthylique les réactions sont analogues, mais elles s'accomplissent plus lentement et d'une manière moins précise.

Note sur le bromotoluène et les toluidines qui en dérivent, par MM. A. ROSENSTIEHL et NIKIFOROFF (1).

Le bromotoluène cristallise en lames nacrées blanches, fusibles entre 25 et 26°, et bouillant entre 181 et 183°. On l'obtient toujours baigné d'un liquide, doué d'une odeur agréable, non solidifiable et distillant entre 181 et 183°.

Ce dernier corps est un isomère du premier; les auteurs désignent le premier par la lettre α et le second par la lettre β.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 470.

Le produit α transformé en bromotoluidine, d'après les indications de M. Kœrner, fournit de la pseudotoluidine.

Le produit β fournit, dans les mêmes circonstances, un mélange de pseudotoluidine (qui provient du corps α que contient toujours le liquide) et de toluidine ordinaire qui est donné par l'isomère liquide β. Cette toluidine est identique avec la toluidine de MM. Muspratt et Hofmann.

En conséquence, le brome en agissant sur le toluène produit, comme l'acide nitrique, deux dérivés isomères. On connaît :

Série α.		Série β.	
Un nitrotoluène fusible à	+ 66°	Un nitrotoluène encore liquide à	—20°
Une toluidine —	+ 35°	Une toluidine	id.
Un bromotoluène —	+ 26°	Un bromotoluène	id.

Sur les acides amidocrésylsulfureux (tolnyl-sulfamique) isomères, par M. J. MALYSCHEFF (1).

L'action de l'acide sulfurique fumant sur la toluidine a été étudiée par M. E. Sell (2), qui a obtenu de l'acide amidocrésylsulfureux cristallisant en aiguilles, et un second acide restant dans les eaux mères, qu'il supposait être un acide disulfoconjugué.

L'auteur a répété les expériences de M. Sell et a isolé le second acide à l'état de pureté.

Le procédé employé par l'auteur pour la préparation des acides sulfoconjugués consiste à chauffer, dans une capsule en platine, une partie de toluidine avec deux parties d'acide sulfurique fumant. Le produit de la réaction, un liquide noir et épais, est versé dans de l'eau; après quelque temps, on trouve au fond du liquide une masse cristalline noire qu'on dissout dans l'eau chaude en y ajoutant du charbon animal. Par le refroidissement de la solution, on obtient deux espèces de cristaux; les uns sont des aiguilles très-fines, c'est l'acide α-amidocrésylsulfureux; le second acide, l'acide β-amidocrésylsulfureux, se présente sous forme de plaques rhombiques. On peut effectuer une première séparation par un lavage; les aiguilles fines du premier acide sont entraînées plus facilement par l'eau que les plaques du second; les deux acides ainsi séparés sont purifiés par plusieurs cristallisations.

Acide α-amidocrésylsulfureux. C'est l'acide décrit par M. Sell; il est assez soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude; l'acide cristallisé a pour composition :

$$C^7H^6(AzH^2)SO^3H + 1\,{}^1/_2H^2O.$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 212. Avril 1869.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. v, p. 416 (1863).

Le sel de baryum $5[Ba(C^7H^6(AzH^2)SO^3)^2] + 8H^2O$ est très-soluble dans l'eau bouillante et cristallise, par le refroidissement, en plaques très-brillantes. Il ne perd pas son eau sur l'acide sulfurique.

Le sel d'argent se prépare par double décomposition ; il cristallise en feuilles incolores, d'un vif éclat.

Le sel de potassium $C^7H^6(AzH^2)SO^3K + {}^1/_2H^2O$ cristallise en lames hexagonales allongées, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Acide β-amidocrésylsulfureux. $C^7H^6(AzH^2)SO^3H + H^2O$. Il est bien moins soluble que l'acide α et cristallise en grandes tables rhombiques. Il décompose les carbonates et forme des sels très-solubles dans l'eau, qui se colorent en rouge par l'évaporation de leurs solutions. En chauffant une solution de l'acide avec du nitrate d'argent ammoniacal, on voit l'argent se déposer sous forme d'un miroir, et la liqueur prendre une teinte violacée.

Le sel de potassium $C^7H^6(AzH^2)SO^3K$ cristallise dans un mélange d'alcool et d'eau en feuillets hexagonaux ; il est très-soluble dans l'eau et se dépose par l'évaporation spontanée de cette solution en grands prismes transparents.

Le sel de baryum $[C^7H^6(AzH^2)SO^3]^2Ba + H^2O$ est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et cristallise dans un mélange de ces deux dissolvants en lames brillantes.

Le sel d'ammonium est lamelleux.

Le sel de plomb $[C^7H^6(AzH^2)SO^3]^2Pb$ s'obtient en neutralisant l'acide par le carbonate de plomb et précipitant par l'alcool la solution aqueuse fortement concentrée ; le précipité est gélatineux, mais il se transforme en une poudre cristalline quand on le chauffe au bain-marie avec la liqueur surnageante.

Sur quelques combinaisons salicyliques, par M. L. HENRY (1).

Le perbromure de phosphore réagit sur l'aldéhyde salicylique avec dégagement d'acide bromhydrique ; en ajoutant de l'eau, on obtient une masse violette insoluble dans l'eau, qui peut être décolorée par le charbon animal et qui cristallise dans l'éther sous forme de feuillets dentelés. Ce corps fond de 98 à 99° et présente la composition :

$$C^6H^3Br\begin{cases}OH\\CHO\end{cases};$$

c'est de l'aldéhyde salicylique monobromée ; sa solution alcoolique se colore en violet par le perchlorure de fer.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* t. II, p. 274. Juin 1869.

Le pentabromure de phosphore ne réagit pas à froid sur l'acide salicylique; mais en chauffant doucement, on observe un dégagement d'acide bromhydrique et on obtient un liquide rouge; ce liquide est traité par l'eau qui sépare une petite quantité d'un corps cristallisé et un liquide épais, oléagineux, se solidifiant bientôt.

En dissolvant la masse solide dans l'alcool ou dans l'éther et en évaporant la solution, on obtient une seconde portion du corps cristallisé, et, comme précédemment, la substance liquide qui se solidifie après quelque temps. Le corps cristallisé est l'acide monobromosalicylique

$$C^6H^3Br\begin{cases}OH\\CO.OH.\end{cases}$$

Le corps liquide est de l'anhydride monobromosalicylique; il se dissout aisément dans les alcalis, et l'acide chlorhydrique précipite de cette solution de l'acide monobromosalicylique, cristallisant dans l'eau en fines aiguilles fusibles de 164 à 165° et se sublimant déjà vers 150°.

Par l'action du perbromure de phosphore sur le salicylate de méthyle, l'auteur a obtenu une huile se solidifiant après quelque temps. Ce corps fond de 36 à 38° et bout sans décomposition de 265 à 266°; il possède la formule du salicylate de méthyle monobromé :

$$C^6H^3Br\begin{cases}OH\\CO.OCH^3.\end{cases}$$

Sur les naphtols isomères et sur leurs dérivés benzoïques, par M. MAIKOPAR (1).

L'auteur a trouvé que les deux naphtylsulfites de potassium fournissent, par l'action de la potasse fondante, deux naphtols isomériques. Comme ces résultats sont identiques avec ceux auxquels est arrivé M. L. Schaeffer (2), il est inutile d'analyser ici la première partie du travail de l'auteur. L'isomérie des deux naphtols est encore bien plus nettement prononcée dans leurs dérivés benzoïques. Ces corps s'obtiennent facilement en chauffant un mélange de naphtol et de chlorure de benzoïle.

L'α-benzoylnaphtol $C^{10}H^7O(C^7H^5O)$ se présente sous forme de plaques ou de prismes incolores, fondant à 56° et très-solubles dans l'éther; on le fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther. L'acide sulfurique le décompose en acide benzoïque et acide oxynaphtylsulfureux, qui colore les sels ferriques en violet.

Le β-benzoylnaphtol $C^{10}H^7O(C^7H^5O)$ est peu soluble dans l'éther, se

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 215 Avril 1869.
(2) *Bulletin de la Soc. chimique* [2], t. XII, p. 313 (1869).

dissout facilement dans l'alcool bouillant, et cristallise de cette solution en aiguilles fines, réunies en mamelons. Son point de fusion est situé vers 107°. En le chauffant avec de la potasse alcoolique, on le décompose en acide benzoïque, qui s'unit à la potasse et en β-naphtol.

Action du permanganate de potasse sur la quinine, par M. G. KERNER (1).

Ayant eu l'occasion d'examiner de l'urine émise après l'administration de quantités considérables de quinine, l'auteur y a trouvé un alcaloïde ayant beaucoup d'analogie avec la quinine, mais dénué de la saveur amère de cette dernière. Dans l'espoir de reproduire cette base par l'oxydation artificielle de la quinine, l'auteur a soumis celle-ci à l'action du permanganate de potasse, et il a obtenu ainsi un composé non amer et dénué de propriétés basiques bien caractérisées; en raison de sa composition, il a nommé ce composé *dihydroxyl-quinine*.

L'action du permanganate varie avec la température et la concentration des solutions. Par l'emploi d'une demi-partie de permanganate, une partie de quinine fournit de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et des matières ulmiques; une autre portion reste inaltérée, et une troisième portion fournit le nouveau composé. Une partie de quinine fut dissoute dans un excès d'acide azotique ou chlorhydrique, et la solution, qui renfermait environ 1 gramme de quinine par 100 centimètres cubes, fut chauffée vers 60°, puis additionnée peu à peu d'une solution concentrée de 2 parties de permanganate également chauffée vers 60°; la température s'éleva de 15 à 20°; la liqueur filtrée, qui est alcaline, fut évaporée au 1/6 de son volume et acidulée; la nouvelle substance se déposa à l'état cristallin. On la purifia par cristallisation dans l'eau, décoloration par le noir animal et lavage à l'alcool fort pour lui enlever des traces de quinine.

Le nouveau corps cristallise dans l'eau en petits prismes durs, brillants et incolores, et dans l'alcool en longues aiguilles soyeuses; il est peu soluble à froid dans ces liquides, ainsi que dans les acides étendus; les acides concentrés et les alcalis le dissolvent sans décomposition. Il est sans saveur et sans action sur les réactifs colorés. Le tannin, l'iodure ioduré de potassium, l'iodure mercurico-potassique et le chlorure de platine le précipitent de ses solutions aqueuses ou acides, ainsi que le phosphomolybdate de soude. La solution nitrique possède une fluorescence bleue moins pro-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 593.

noncée que la quinine, et il donne avec le chlore et l'ammoniaque la même coloration verte que cette dernière. Le permanganate ne l'attaque qu'en solution acide chaude. Ses solutions brunissent à la lumière comme les solutions de quinine.

La composition du nouveau corps est $C^{20}H^{26}Az^2O^4 + 4H^2O$. On peut admettre que 2(HO) se sont fixés sur la quinine. L'auteur se réserve l'étude chimique et physiologique de ce composé ainsi que de l'action du permanganate sur les autres alcalis du quinquina (1).

Sur la quinoline dérivée de la cinchonine, par M. N. LUBAVIN (2).

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours, au bain-marie, de la quinoline avec un excès d'acide sulfurique fumant, il se forme un acide quinoline-sulfureux. Cet acide, séparé de son sel barytique qui cristallise en mamelons, est peu soluble dans l'eau froide et cristallise dans l'eau bouillante en cristaux volumineux; il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, et renferme $AzC^9H^6.SO^2OH$. *Le sel barytique* $(AzC^9H^6.SO^2O)^2Ba$ forme des croûtes mamelonnées peu solubles. Le *sel d'argent*, également peu soluble, est en aiguilles.

L'acide quinoline-sulfureux est très-stable (3). Fondu avec de la potasse, il donne des vapeurs de quinoline et un résidu amorphe noir.

On obtient de la *tribromoquinoline*, lorsqu'on expose la quinoline aux vapeurs du brome; celui-ci paraît d'abord s'ajouter, puis se substituer. Après avoir traité la masse par l'alcool, il reste des aiguilles soyeuses incolores, fusibles à 173-175° et volatiles sans résidu. Ce produit est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther bouillant. Il se dissout dans les acides chlorhydrique ou sulfurique concentrés et en est reprécipité par addition de l'eau. Fondu avec de la potasse, il donne lieu aux mêmes colorations que la quinoline.

Lorsqu'on chauffe l'acide sulfoquinolique avec de l'eau et du brome, il se sépare de l'acide sulfurique et il se forme une quinoline bromée intermédiaire entre la tri- et la tétrabromoquinoline. Les acides sulfoconjugués du groupe phénique se comportent de même.

(1) MM. Caventou et Willm ont fait connaître, il y a plus d'un an, les premiers résultats de leurs recherches sur le même sujet. (*Soc. chim.* Séance du 18 décembre 1868.) Ils ont publié, depuis, une partie de leurs recherches sur l'oxydation de la cinchonine (*Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 214. Septembre 1869), en annonçant qu'ils se proposaient d'étendre leurs recherches à la quinine. (*Réd.*)

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 400.

(3) La picoline, chauffée avec l'acide sulfurique fumant, à 250°, donne également un acide sulfoconjugué (Ad. Baeyer).

Le potassium et le sodium, chauffés avec de la quinoline, produisent des corps rouges très-altérables, sans dégagement d'hydrogène. L'acide azotique fumant n'agit qu'à chaud en donnant un composé amorphe jaune. L'acide chromique ne l'oxyde pas, mais donne, après refroidissement, des aiguilles jaune d'or de chromate de quinoline. La potasse en fusion donne avec la quinoline une coloration bleu-vert qui disparaît lorsqu'on traite le produit par l'eau ; il se sépare ainsi un corps brun.

Sur quelques periodures d'alcalis organiques, par M. S. M. JŒRGENSEN (1).

Alcaloïdes de l'opium. Lorsqu'on ajoute une solution d'iodure ioduré de potassium à une solution neutre ou acide de chlorhydrate de ces bases, on obtient des précipités qu'on peut faire cristalliser dans des circonstances variables suivant la nature de la base.

Le *tétraiodure de morphine* $C^{17}H^{19}AzO^3HI^4$ (2) se précipite à l'état cristallin lorsque la solution du sel de morphine renferme un excès d'iodure de potassium dans lequel on peut faire recristalliser le periodure qui ne cristallise pas dans l'alcool.

Le *triiodure de codéine* $C^{18}H^{21}AzO^3HI^3$ et celui de *papavérine* $C^{20}H^{21}AzO^4HI^3$, déjà décrits par M. Anderson, cristallisent bien dans l'alcool et se précipitent par l'addition d'iodure ioduré de potassium à un sel de ces alcaloïdes. La solution de ces periodures, agitée avec de l'oxyde de mercure, donne des sels doubles, ce qui indique que ces sels renferment de l'acide iodhydrique : ils prennent deux équivalents de mercure. Si pour la codéine on emploie un grand excès d'iodure ioduré de potassium, on obtient un pentaiodure cristallin qui se transforme en triiodure lorsqu'on veut le faire recristalliser dans l'alcool.

Sesquiiodure de narcéine $(C^{23}H^{29}AzO^9)^2H^2I^3$. On l'obtient en étendant assez la solution du sel de narcéine pour que l'iodure ioduré n'y produise pas de précipité ; après quelques semaines de repos, le sesquiiodure se dépose en fines aiguilles. La solution alcoolique de ce sel, abandonnée avec un excès d'iode, fournit à la longue de belles aiguilles de *triiodure de narcéine* $C^{23}H^{29}AzO^9HI^3$.

Triiodure de narcotine $C^{22}H^{23}AzO^7.HI^3$. S'obtient en ajoutant de l'eau à une solution alcoolique de narcotine, additionnée d'acide chlorhydrique, puis d'une quantité calculée d'iodure ioduré : le triiodure se

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 460.

(2) Une partie des formules de l'auteur n'obéissent pas à la loi des nombres pairs des atomes d'hydrogène, etc. (*Réd.*)

sépare en lamelles brillantes. Les eaux mères de ce précipité en fournissent une nouvelle quantité lorsqu'on y ajoute plus d'eau. Cet iodure est soluble dans l'alcool, mais sa solution éprouve une décomposition spéciale par l'ébullition : après le refroidissement, il se sépare un triiodure d'un nouvel alcaloïde, produit de dédoublement de la narcotine, que l'auteur nomme *tarconine* :

$$\underset{\text{Triiodure de narcotine.}}{3C^{22}H^{23}AzO^{7}.HI^{3}} + H^{2}O = \underset{\text{Triiodure de tarconium.}}{C^{12}H^{12}AzO^{3}.I^{3}} + \underset{\text{Ac. opianique.}}{C^{10}H^{10}O^{5}} + 4HI + \underset{\text{Iodhydrate de narcotine.}}{2C^{22}H^{23}AzO^{7}.HI}$$

L'acide opianique produit en même temps a été séparé et analysé.

Les sels de la nouvelle base ne sont précipités ni par l'ammoniaque, ni par la soude caustique ou carbonatée. Son chlorure, décomposé par l'oxyde d'argent, donne une solution très-alcaline, précipitant les sels d'alumine, de zinc et de cuivre, et chassant l'ammoniaque de ses combinaisons. Cette solution, évaporée dans le vide, laisse une masse incristallisable qui, humectée d'eau et exposée à l'air, absorbe l'acide carbonique en donnant un carbonate cristallisé. La solution alcaline et le chlorhydrate ont une fluorescence verte, partagée même par le chloroplatinate qui est très-peu soluble. Indépendamment du triiodure de cette base, cristallisant en longues aiguilles brunes, l'auteur en a obtenu un heptaiodure $C^{12}H^{12}AzO^{3}I^{7}$, cristallisé en belles lames gris-verdâtre, à éclat métallique. La solution bouillante du triiodure donne avec l'iodhydrate d'iodure de bismuth un beau sel double cristallin, rouge écarlate, $C^{12}H^{12}AzO^{3}I.BiI^{3}$.

Le *triiodure de cotarnine* $C^{12}H^{13}AzO^{3}.HI^{3}$ s'obtient en précipitant un sel de cotarnine par de l'iodure ioduré de potassium ; il cristallise dans l'alcool en aiguilles brunes.

Alcaloïdes du quinquina. La cinchonine seule donne un triiodure simple, lorsqu'on ajoute de la teinture d'iode, en proportion déterminée, à de l'iodhydrate de cinchonine ; les autres alcalis du quinquina ne donnent, dans ce cas ,que des produits goudronneux. Par contre, la quinine, aussi bien que la cinchonine, peuvent donner des periodures renfermant en même temps du chlore. Il suffit pour cela d'abandonner au repos, dans des vases couverts incomplétement, des solutions très-étendues de ces bases avec 3 molécules d'acide chlorhydrique et 3 molécules d'iodure de potassium. Le produit fourni par la quinine renferme, suivant plusieurs analyses, $4C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2},3HCl.3HI.I^{4}$. Il est probablement tout à fait analogue au produit de Herapath ; la

cinchonine produit le composé $2C^{20}H^{24}Az^2O.HCl.3HI.I^4$; il est cristallisé en lamelles ou en prismes bruns, comme le précédent.

La méthylquinine, la méthylcinchonine, etc., donnent très-facilement des triiodures cristallisés, lorsqu'on laisse refroidir lentement la solution alcoolique chaude de leurs iodures additionnée d'une quantité déterminée d'iode. Les *triiodures de méthylquinine* et *d'éthylquinine* cristallisent en prismes noirs qui, d'après les déterminations de M. Hjortdahl, sont isomorphes. Les triiodures de méthylcinchonine et de méthylquinine sont également isomorphes.

Alcaloïdes des Strychnées. A ce que l'auteur a déjà fait connaître sur les iodures de ces alcaloïdes (1), il ajoute que les triiodures de méthylstrychnine, d'éthyle- et d'amylstrychnine sont isomorphes, et qu'il en est de même des triiodures de méthyle-, d'amyle- et d'allylbrucine. Il a également obtenu un triiodure de brométhylène-strychnine isomorphe avec celui d'éthylstrychnine (2).

Alcaloïdes divers. *Triiodure de pipérine* $C^{34}H^{38}Az^2O^6HI^3$. On l'obtient très-facilement en ajoutant une solution aqueuse d'iodure ioduré de potassium, en proportion déterminée, à une solution alcoolique chaude de pipérine additionnée d'acide chlorhydrique et laissant refroidir. Il se dépose en beaux prismes d'un bleu d'acier.

Triiodure d'atropine $C^{17}H^{23}AzO^3.HI^3$. S'obtient comme les periodures de cinchonine et de quinine, en beaux prismes bruns, isomorphes avec le triiodure de cotarnine (son homologue), d'après les déterminations de M. Hjortdahl. Ce triiodure, bouilli avec de l'alcool à 70 centièmes, donne le pentaiodure $C^{17}H^{23}AzO^3.HI^5$ en lamelles métalliques d'un gris bleuâtre, qu'on obtient également lorsqu'on précipite le chlorhydrate d'atropine par de l'iodure ioduré de potassium et qu'on fait cristalliser le produit dans l'alcool bouillant.

Lorsqu'on ajoute de l'iodure de potassium à une solution chlorhydrique de théobromine, et qu'on abandonne le mélange à lui-même, il s'y forme à la longue de grands prismes presque noirs de *tétraiodure de théobromine* $C^7H^8Az^4O^2HI^4$, décomposable par l'eau froide ou par l'alcool chaud.

Alcalis artificiels. L'auteur a étudié le triiodure de *tétréthylphosphonium* qu'il a reconnu être isomorphe avec celui de tétréthylarsonium décrit par M. Cahours Il a également préparé le periodure de la base antimoniée correspondante, mais ces cristaux sont très-altérables par l'eau et par l'alcool.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. xi, p. 114.

(2) Le mémoire détaillé de l'auteur s'étendra davantage sur ces combinaisons.

Les sels mercuriques doubles obtenus avec ces triiodures et avec celui de tétréthylammonium sont isomorphes. Leurs sels bismuthiques doubles, qui s'obtiennent en ajoutant une solution d'hydrate de bismuth dans les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique à la solution alcoolique chaude de ces periodures, sont également isomorphes et cristallisent en tables hexagonales. Les sels iodés sont rouges, les sels bromés (ou iodobromés ou iodochlorés) sont jaunes, et les sels chlorés sont incolores. L'auteur a obtenu et analysé les sels suivants :

$3Az(C^2H^5)^4I.2BiI^3$	$3Az(C^2H^5)^4Br.2BiBr^3$	$3Az(C^2H^5)^4Cl.2BiCl^3$
$3P\ (C^2H^5)^4I.2BiI^3$	$3P\ (C^2H^5)^4Br.2BiBr^3$	$3P\ (C^2H^5)^4Cl.2BiCl^3$
$3As(C^2H^5)^4I.2BiI^3$	$3As(C^2H^5)^4Br.2BiBr^3$	$3As(C^2H^5)^4Cl.2BiCl^3$
$3Sb(C^2H^5)^4I.2BiI^3$	$3Sb(C^2H^5)^4Br.2BiBr^3$	$3Sb(C^2H^5)^4\ I.2BiCl^3$
	$3Sb(C^2H^5)^4I.\ 2BiBr^3$	

L'iodure de triéthylsulfine est goudronneux, mais il donne facilement des combinaisons bromo-bismuthiques cristallisées, dont une seule $3S(C^2H^5)^3Br.2BiBr^3$ a été analysée.

Periodures inorganiques. L'auteur a préparé un *tétra-* et un *hexaiodure de cuprammonium*. Ce dernier se forme lorsqu'on ajoute une solution d'iodure ioduré de potassium chauffée à 50° à une solution également chaude d'azotate cuproammonique, filtrant à 50° dans une fiole maintenue à la même température. Après quelques heures, la liqueur filtrée renferme de beaux cristaux bruns qu'on peut laver à l'eau froide, mais non sécher. Ils renferment $Az^4H^{12}CuI^6(+xH^2O^2.)$

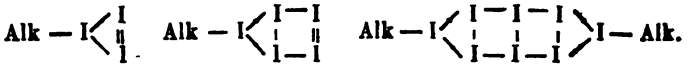
Le tétra-iodure s'obtient différemment. L'iodure cuivreux se dissout assez facilement dans une solution alcoolique chaude d'iode; cette solution, additionnée d'ammoniaque alcoolique, fournit le tétraiodure cristallin $Az^4H^{12}CuI^4$.

L'auteur pense avoir obtenu un *hexaiodure de mercure* HgI^6, mais ses recherches à ce sujet ne sont pas terminées.

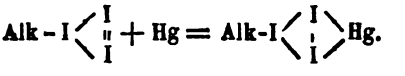
Toutes ces combinaisons, sauf deux ou trois, le triiodure de méthylbrucine, par exemple, agissent sur la lumière polarisée comme la tourmaline et les combinaisons de Herapath. Une partie de l'iode qu'elles renferment jouit des propriétés de l'iode libre ; leurs solutions alcooliques sont brunes et sont décolorées par les agents réducteurs; agitées avec du mercure, elles se décolorent également pour donner des iodures mercuriques doubles. C'est à cet iode doué des propriétés de l'iode libre que sont dues les propriétés optiques de ces combinaisons; en effet, l'iode libre, observée en lames assez minces pour être transparentes, *agit comme la tourmaline* sur la lumière polarisée. Mais il n'y a

que l'iode obtenu par évaporation de sa solution éthérée sur lequel on puisse constater cette propriété; obtenu ainsi, il forme des cristaux transparents agrégés comme des feuilles de fougère.

La constitution de ces combinaisons s'explique très-bien si l'on envisage l'iode comme triatomique, ce qui est conforme à beaucoup de faits connus; plusieurs atomes d'iode, se juxtaposant, échangent entre eux une ou deux atomicités. Les formules suivantes, dans lesquelles Alk indique l'alcaloïde, rendent compte de cette manière de voir :



L'action du mercure est exprimée par l'équation



Action de l'acide azoteux sur l'acide urique et ses dérivés, par M. W. GIBBS (1).

Lorsqu'on introduit de l'acide urique dans une solution d'azotite de potassium (2) en présence d'acide sulfurique, il se dissout et la liqueur renferme de l'alloxane et de l'alloxantine. Par l'évaporation au bain-marie, on obtient une abondante cristallisation d'acide parabanique, une petite quantité de substance en flocons jaunes et une quantité encore plus faible d'un corps soluble dans l'eau et doué d'une fluorescence bleue. Si l'on remplace l'acide sulfurique par de l'acide acétique, les résultats sont différents ; la liqueur filtrée laisse déposer un sel très-volumineux qui a pour formule $C^4H^2KAz^5O^2$. L'auteur donne à l'acide de ce sel le nom d'*acide stryphnique* (de στρυφνὸς, astringent, amer). Cet acide se sépare de son sel potassique à l'état de cristaux grenus, jaune pâle, solubles dans l'eau bouillante et s'en déposant presque entièrement par le refroidissement,

$$C^4H^3Az^5O^2.$$

L'acide stryphnique paraît être monobasique, il a une réaction légèrement alcaline et une saveur amère; l'auteur a étudié les sels suivants :

(1) *Silliman's American Journal*, t. XLVIII, p. 215. — *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 341.

(2) Voir le mémoire de M. Sokoloff sur le même sujet. (*Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 155.)

$K(C^4H^2Az^5O^2)$
(à 102°; séché sur l'acide sulfurique, il renferme 1 1/2 H^2O)
$Na(C^4H^2Az^5O^2) + H^2O$ (à 100°)
$Ba(C^4H^2Az^5O^2)^2 + 2H^2O$
$Sr(C^4H^2Az^5O^2)^2 + 6H^2O$
$Mg(C^4H^2Az^5O^2)^2 + 6H^2O$
$Ca(C^4H^2Az^5O^2)^2 + 2H^2O$
$Pb(C^4H^2Az^5O^2)^2$
$Pb(C^4H^2Az^5O^2)^2 + PbO + 3H^2O$.

Tous ces sels, sauf le sel de plomb, sont solubles dans l'eau bouillante, et s'en séparent par le refroidissement. Ils forment de fines aiguilles jaunâtres; le sel de plomb est une poudre grenue et cristalline; le sel d'argent est gélatineux.

Les eaux mères d'où se sont déposés les cristaux de stryphnate de potassium renferment de l'oxalate et de l'allantoïne; l'auteur n'y a jamais trouvé d'autres produits. Dans cette réaction il se dégage de l'acide carbonique, de l'azote et du bioxyde d'azote.

La formation de l'acide stryphnique s'explique par l'équation suivante :

$$C^5H^4Az^4O^3 + HAzO^2 = C^4H^3Az^5O^2 + CO^2 + H^2O$$

et celle de l'allantoïne par

$$C^5H^4Az^4O^3 + 2HAzO^2 = C^4H^6Az^4O^3 + CO^2 + 2AzO.$$

La quantité d'acide stryphnique formée ne correspond guère qu'aux 4 ou 5 centièmes de l'acide urique employé.

Pensant que l'acide stryphnique est un produit nitrosé

$$C^4H^3(AzO)Az^4O,$$

l'auteur l'a soumis à des actions réductrices.

L'amalgame de sodium, le magnésium, le zinc et l'acide chlorhydrique l'attaquent aisément; la solution devient jaune, puis orange, et dépose des cristaux cramoisis, mats, qui constituent peut-être l'acide

$$C^4H^3(AzH^2)Az^4O;$$

l'auteur en a obtenu trop peu pour les soumettre à l'analyse.

On peut envisager l'acide stryphnique comme un dérivé de l'acide tétracyanique hypothétique dans lequel deux hydroxyles sont remplacés par de l'hydrogène et un autre hydroxyle par du nitrosyle.

L'alloxantine, chauffée avec de l'acide acétique et un nitrite alcalin, donne de l'alloxane qui, par une action plus profonde, fournit de l'acide oxalurique :

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + H^2O + Az^2O^3 = \underset{\text{Acide oxalurique.}}{C^3H^4Az^2O^4} + CO^2 + 2AzO,$$

après toutefois avoir donné de l'acide parabanique $C^3H^2Az^2O^3$ qui, fixant H^2O, donne l'acide oxalurique.

Par une ébullition plus prolongée, l'acide oxalurique lui-même se dédouble en acide oxalique et urée que l'acide azoteux décompose finalement en azote, acide carbonique et eau.

L'acide dialurique, traité de même, fournit de beaux cristaux d'allantoïne, probablement d'après l'équation :

$$\underset{\text{Acide dialurique.}}{2C^4H^4Az^2O^4} + 2Az^2O^3 = \underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3} + 4CO^2 + H^2O + 2AzO + 2Az.$$

La murexide est à peine altérée.

L'auteur a aussi étudié l'action du permanganate de potasse sur l'acide urique et ses dérivés. En général, les réactions sont mal définies. Néanmoins l'acide parabanique et l'alloxantine fixent un atome d'oxygène et donnent, le premier de l'acide carbonique et de l'ammoniaque ; le second, de l'alloxane.

Sur quelques principes du fraxinus excelsior, par M. W. Fred. GINTL (1).

(SUITE) (2).

Dans la première partie de ce travail, l'auteur a signalé dans la décoction des feuilles de *fraxinus excelsior* la présence d'un acide assez abondant, qui s'obtient à l'état de sel de plomb lorsqu'on précipite, par fractionnement, cette décoction par l'acétate de plomb ; ce sel de plomb est très-abondant dans les premières portions, tandis que les dernières n'en contiennent que très-peu. Voici la marche suivie pour retirer cet acide. La décoction refroidie fut précipitée complétement par l'acétate neutre de plomb ; le précipité jaune-brun, bien égoutté, fut porté dans de l'eau bouillante additionnée de 5 % d'acide acétique qui dissout la majeure partie du précipité en donnant une solution jaune, qui fut filtrée bouillante et abandonnée au refroidissement (la partie non dissoute est du pectate, du phosphate et du sulfate de plomb). Il se forme ainsi un dépôt brunâtre, grenu et cristallin, constituant le sel de plomb en question, tandis qu'il reste du tannin en dissolution. Le sel de plomb, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit une solution jaune qui fut évaporée à consistance sirupeuse, puis le résidu fut additionné d'alcool absolu par lequel il fut dissout en grande partie, en laissant une portion insoluble formée de pectine

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 489 (1869), n° 8.
(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. XI, p. 503.

et de principes minéraux. La solution alcoolique, soumise à la distillation, laissa un résidu qui fut repris par l'eau, et l'on obtint ainsi une partie résineuse insoluble, et une solution acide colorée qu'on transforma en *sel acide d'ammonium*, facile à purifier par cristallisation. Ce sel ammoniacal enfin fut de nouveau transformé en un sel de plomb qui, décomposé par H^2S, fournit une solution qui fut évaporé à consistance sirupeuse, au bain-marie. Ce sirop, abandonné dans le vide ec, se prit peu à peu en une masse de cristaux qu'on purifia encore par dissolution dans l'éther, dans lequel elle était presque entièrement soluble. On obtint ainsi finalement un liquide sirupeux, qui fournit une masse cristalline parfaitement blanche.

Cet acide présente la composition de *l'acide malique* $C^4H^6O^5$, mais en constitue la *modification inactive* fusible à 85-85°5, ainsi que le montre l'examen de ses propriétés physiques et la composition de ses sels. Il est identique avec celui qui dérive de l'acide bromosuccinique ou de l'asparagine inactive. Jusqu'à présent cet acide n'a jamais été signalé comme principe naturel dans les plantes. Il existe dans les feuilles de *fraxinus excelsior* en partie à l'état de liberté, en partie à l'état de sel de chaux.

Sur les acides aspartique et glutamique dérivés de la légumine, par M. H. RITTHAUSEN (1).

L'auteur a signalé antérieurement (2), parmi les produits de décomposition de la légumine sous l'influence de l'acide sulfurique, un acide qu'il a nommé *acide légumique*. D'après de nouvelles recherches, ce dernier est un mélange d'*acide aspartique* et de son homologue l'*acide glutamique* déjà décrit.

Sur les matières azotées du maïs, par M. H. RITTHAUSEN (3).

Si on malaxe sous un filet d'eau une pâte formée de farine de maïs et d'eau, on n'obtient pas de gluten. Le fait que la fabrication du pain avec de la farine de maïs pur est impossible vient confirmer ce résultat. Mais le maïs contient un principe azoté soluble dans l'alcool, qu'on peut séparer de la manière suivante : on épuise à chaud la farine de maïs avec de l'alcool de 74 à 80 p. °/₀; on filtre la solution alcoolique, et on la distille jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler. Par le refroidissement, presque la totalité de la matière se dépose, mélangée d'une grande quantité de matière grasse. Si on pousse la distillation

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 445 (1869), n° 7.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. X, p. 202 (1868).
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 411. 1869, n° 9.

trop loin, le corps subit une transformation à la suite de laquelle il devient insoluble.

La substance qui s'était déposée par la distillation de la solution alcoolique est dissoute dans l'alcool à 86 p. %, et la liqueur claire est versée dans une quantité plus grande d'alcool absolu, après l'avoir concentrée si c'est nécessaire; il se précipite une masse jaunâtre, volumineuse et visqueuse; par des lavages à l'alcool, elle devient d'abord plus compacte et très-ductile, et à la fin il reste un corps blanc, mou, mais sans ductilité. Pour enlever les dernières traces de matière grasse, on le coupe en petits morceaux et on le laisse en contact avec de l'éther qu'on renouvelle souvent pendant plusieurs jours.

La matière protéique ainsi obtenue forme une masse cornée jaune; il est impossible de la pulvériser, l'auteur était obligé de la limer pour détacher la matière nécessaire pour l'analyse. Cette substance azotée que l'auteur nomme « la fibrine du maïs » possède, séchée de 130° à 140°, la composition centésimale:

$$C = 54.69;\ H = 7.51;\ Az = 15.58;\ S = 0.69;\ O = 21.53.$$

La farine de maïs en contient de 5 à 6 p. %.

La fibrine du maïs est insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool à 52 p. %; par le refroidissement, elle se dépose entièrement de cette solution. L'alcool de 62 à 86 p. % la dissout déjà à froid, et d'autant plus facilement qu'il est plus concentré; elle est insoluble dans l'alcool absolu. La solution de la fibrine de maïs dans l'alcool fort peut être évaporée jusqu'à consistance huileuse sans qu'elle dépose la matière azotée par le refroidissement; mais si l'on emploie de l'alcool plus faible, la liqueur se trouble peu à peu, et la matière protéique se précipite. Une solution très-étendue de potasse ou de soude (1 p. mille) dissout la fibrine du maïs en se colorant en jaune. Les acides la précipitent de cette solution sans altération, toutefois il se forme une trace d'hydrogène sulfuré. L'ammoniaque, même concentrée, n'en dissout que de très-petites quantités. L'acide acétique concentré la dissout difficilement à froid, plus vite à chaud. L'acide étendu n'attaque à froid que la substance finement pulvérisée, la dissolution est très-incomplète et la liqueur est trouble; à l'ébullition, on obtient une solution claire, mais la plus grande partie s'altère et devient insoluble dans l'alcool, la potasse et les acides.

La solution acétique est troublée par une addition d'eau, elle est précipitée par le prussiate jaune de potasse, le sous-acétate de plomb, l'acétate de cuivre, et par beaucoup d'autres sels; ces précipités paraissent être la substance azotée non altérée.

L'acide chlorhydrique concentré et l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau dissolvent la fibrine du maïs. La solution chlorhydrique précipite par l'eau. L'acide sulfurique concentré la dissout également à 100°, l'addition de l'eau ne précipite qu'une partie de la substance. La solution sulfurique se prête très-bien à la réaction des matières protéiques, au moyen d'un sel de cuivre et de la potasse; elle prend avec ces réactifs une teinte violette magnifique.

L'acide nitrique agit difficilement sur la fibrine du maïs; les acides phosphorique, tartrique et oxalique n'ont pas d'action dissolvante.

En étendant la solution sirupeuse de la fibrine du maïs sur une plaque de verre et en la laissant sécher, la substance reste sous forme d'une couche très-mince et très-flexible, ressemblant au collodion.

La fibrine de maïs devient fortement électrique par le frottement.

On obtient une troisième modification de la fibrine du maïs en versant sa solution alcoolique dans un excès d'éther, pendant qu'on agite continuellement. La matière qui se précipite forme à l'état sec une masse gommeuse transparente, soluble dans l'alcool, mais insoluble dans la potasse.

Les matières protéiques qu'on précipite des solutions de la fibrine du maïs dans l'alcool, la potasse ou l'acide acétique, ainsi que le résidu provenant du traitement de la substance par une quantité insuffisante de l'un de ces dissolvants, possèdent tous la même composition centésimale et donnent les mêmes réactions que le corps primitif.

Ces faits rendent très-probable l'homogénéité de la fibrine du maïs.

Les réactions qu'on vient de décrire sont presque toutes identiques avec celles de la fibrine du gluten, substance trouvée par l'auteur dans le gluten du froment; seulement il y a une petite différence dans la composition, comme le montrent les chiffres suivants :

	Fibrine du gluten.	Fibrine du maïs.
C	54,31	54,69
H	7,18	7,51
Az	16,89	15,58
S	1,01	0,69
O	20,61	21,53

Enfin, l'auteur mentionne une substance qu'il a retirée en petite quantité de la farine de maïs déjà épuisée à l'alcool bouillant, en la faisant digérer avec une solution de potasse à 2 p. mille.

L'acide acétique produit dans cette liqueur un précipité floconneux qui possède la composition :

$$C = 51,41 \quad H = 7,19; \quad Az = 17,72; \quad O + S = 23,68.$$

D'après sa composition, ce corps se rapproche de la conglutine, matière protéique que l'auteur a retirée des amandes douces et de la graine de lupin (1).

Sur les matières protéiques de l'avoine, par M. W. KREUSLER (2).

I. *Substances solubles dans l'alcool.* — L'avoine renferme environ 1,2 p. % de matière azotée soluble dans l'alcool. Pour l'extraire, on épuise l'avoine broyée avec de l'alcool à 74 p. %, bouillant. On filtre les solutions alcooliques et on distille la majeure partie de l'alcool au bain-marie. Par le refroidissement, la matière azotée se dépose sous la forme d'une masse très-visqueuse, qui peut se tirer en fils d'un éclat soyeux. Cette matière est traitée par l'alcool absolu, après en avoir décanté le liquide surnageant; elle se transforme alors en un précipité floconneux, qu'on débarrasse de la matière grasse par l'éther.

Cette substance, qui renferme 15,36 p. % d'azote, paraît être un mélange de deux corps dont l'un est plus riche en azote que l'autre.

Pour les séparer, on traite le mélange par l'acide acétique étendu, qui laisse une partie insoluble; une autre partie se dissout et peut être reprécipitée en neutralisant avec de la potasse. La partie non dissoute contenait 14,81 p. % d'azote, tandis que le corps précipité en renfermait 17,1 p. %. Cette dernière partie a été dissoute à une douce chaleur dans de l'alcool à 52 p. %, et le même traitement a été répété une seconde fois sur le corps reprécipité de la solution alcoolique au moyen de l'alcool absolu. Le produit final constituait à l'état sec une masse grisâtre friable. Séché à 130°, il a fourni à l'analyse des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux trouvés par M. Ritthausen pour la gélatine végétale du froment (3).

	Gélatine de l'avoine.	Gélatine du froment.
C	52,59	52,60
H	7,65	7,00
Az	17,71	18,06
S	1,66	0,85
O	20,39	21,49
	100,00	100,00

L'auteur désigne cette substance sous le nom de *gélatine végétale de l'avoine*, ou de *gliadine de l'avoine*.

La gélatine végétale de l'avoine se comporte vis-à-vis des réactifs

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. x, p. 298 (1868).
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 17. 1869, n° 9.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. v, p. 384 (1863).

comme celle du froment (*loc. cit.*); seulement, pour l'acide chlorhydrique, il y a une différence : cet acide dissout la première sans coloration, tandis que la dernière donne une coloration bleue.

II. *Substances solubles dans l'eau.* — L'eau ne dissout qu'une très-petite quantité de matière azotée, à cause de l'acidité des graines qui empêche sa dissolution. On a employé, pour 1 kilogr. d'avoine, 4 litres d'eau et 4 grammes de potasse caustique, et on a laissé le mélange pendant 12 heures dans un endroit frais. Après cela, on a passé le mélange à travers un tamis, et on a laissé déposer. Le liquide clair a été acidulé avec de l'acide acétique, il s'est formé un précipité floconneux qui a été filtré et lavé d'abord avec de l'alcool à 33 p. %, ensuite avec de l'alcool à 74 p. %. Le précipité a été enlevé du filtre et traité par de l'alcool fort, et ensuite par de l'éther.

Ce corps renferme encore une petite quantité d'amidon qu'on sépare en le dissolvant dans une solution de potasse très-faible (1 p. mille), et une matière azotée soluble dans l'alcool bouillant. Après la séparation de ces deux impuretés, la matière protéique forme à l'état sec une masse grisâtre, d'un aspect terreux, facile à pulvériser. La composition de cette substance, séchée à 140°, est presque identique à celle de la légumine et de la caséine du gluten. Elle renferme :

$$C = 51,63;\ H = 7,49;\ Az = 17,16;\ S = 0,79;\ O = 22,93.$$

Ses réactions sont identiques à celles de la légumine (1).

L'avoine en renferme environ 5 p. %.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur la manière de fixer le bronze sur le bois, la faïence, la porcelaine, etc., par M. DOETTGER (2).

L'auteur se sert, dans ce but, d'une solution de verre soluble pas trop étendue.

Le bronze adhère si fortement sur l'objet qu'on peut le polir très-facilement.

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique* (2), t. x, p. 2[illegible] (1868).

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. [illegible], p. [illegible]. Juin 18[illegible].

Chaleur de combustion de la houille,
par **MM. A. SCHEURER-KESTNER** et **C. MEUNIER** (1).

On trouvera dans ce travail l'analyse élémentaire et la chaleur de combustion de quatre variétés de houille très-distinctes, du bassin du Creuzot. Ces houilles sont très-riches en carbone. La chaleur de combustion observée est très-supérieure à celle qui résulte du calcul fait d'après la loi de Dulong.

On y trouvera aussi l'analyse de deux houilles de Belgique, l'une de Denain, et l'autre d'Anzin. Les résultats obtenus par la chaleur de combustion sont encore supérieurs à la somme des chaleurs de combustion des éléments.

Pour ces deux houilles, comme pour les deux précédentes, on observe que la houille qui renferme la plus grande proportion de carbone fixe possède aussi la chaleur de combustion la plus considérable.

Sur la recherche des huiles grasses dans les plantes à caoutchouc,
par **M. BRUCE-WARREN** (2).

Les sucs des plantes qui contiennent du caoutchouc sont traités par l'acide chlorhydrique, de manière à précipiter cette matière; le résidu est traité par le sulfure de carbone, qui dissout l'huile ou la matière grasse. L'addition du dichlorure de soufre à la solution dans le sulfure de carbone produit un précipité granuleux si le suc en question renferme une matière grasse.

Dans le cas d'une substance fibreuse, il est préférable de la traiter par l'éther et de précipiter le caoutchouc par l'alcool, avant d'épuiser au sulfure de carbone.

Essais de l'opium et du quinquina, par **M. SCHNEIDER** (3).

Essai de l'opium. — 1° On épuise en plusieurs fois, par 150 gr. d'eau mélangés de 20 gr. d'acide chlorhydrique (de 1,12 de densité), 10 grammes d'opium desséché et pulvérisé; le marc qui reste ne doit pas peser plus de 4gr5. On ajoute 20 gr. de chlorure de sodium à l'extrait acide, après 24 heures, on sépare par filtration le précipité qui s'est formé et on lave le filtre avec de l'eau salée. La liqueur filtrée, neutralisée par de l'ammoniaque, est alors abandonnée pendant

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 412.
(2) *Chemical News*, t. XX, p. 121 (1869).
(3) *Oesterreich. Zeitschrift für Pharmacie* (1868), p. 357. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 85.

24 heures dans un endroit frais. On réunit les cristaux qui se sont déposés, on les redissout dans de l'acide acétique et on les précipite de nouveau par l'ammoniaque. Ce dernier précipité est lavé, séché et pesé; il ne doit pas peser moins de 1 gramme.

2° On réduit en bouillie la même quantité d'opium avec 50 gr. d'eau distillée, puis, après 24 heures, on laisse égoutter sur un entonnoir fermé par un tampon de coton, et on lave le résidu successivement avec 100 gr. d'eau; les dernières eaux de lavage doivent être insipides. On fait ensuite bouillir la liqueur filtrée, acidulée d'acide chlorhydrique, jusqu'au poids de 20 gr.; on filtre, on neutralise par l'ammoniaque et l'on continue comme ci-dessus.

Essais des quinquinas. On mélange intimement 20 gr. de quinquina rouge, ou 50 gr. de quinquina jaune, avec le quart du poids de chaux éteinte, et l'on introduit ce mélange dans 10 fois son poids d'alcool à 90 centièmes bouillant; on filtre et l'on épuise le résidu par de l'alcool. Après avoir distillé la solution alcoolique, acidulée d'acide acétique, on dessèche le résidu au bain-marie, on le redissout dans de l'eau acidulée d'acide acétique, on filtre, on concentre par l'évaporation et l'on précipite par la potasse. Le précipité, lavé et desséché, est redissous dans de l'alcool bouillant, la solution alcoolique évaporée à sec et le nouveau résidu pesé. Celui-ci ne doit pas peser, pour les quantités indiquées, moins de 3/4 de gramme pour le quinquina rouge, et moins de 1/2 gr. pour le quinquina jaune.

Recherche de la picrotoxine dans la bière, par M. KOEHLER (1).

Le procédé de l'auteur repose sur la facilité avec laquelle l'éther enlève la picrotoxine par l'agitation avec une liqueur acide. On rend la bière fortement ammoniacale, on sépare par le filtre le précipité formé, puis l'on précipite la liqueur filtrée par une solution concentrée et bouillante d'acétate de plomb, dont on évite d'ajouter un trop grand excès. Le précipité qui renferme les matières gommeuses, colorantes et extractives, ainsi que la dextrine, est lavé pendant quelque temps à l'alcool bouillant; puis on débarrasse la liqueur filtrée de l'excès de plomb qu'elle contient, par l'hydrogène sulfuré, et l'on concentre à consistance sirupeuse. Le résidu, fortement acétique, est alors agité avec de l'éther qui enlève la picrotoxine; celle-ci reste après l'évaporation de la couche éthérée, soigneusement décantée, à l'état d'un résidu jaunâtre facile à caractériser.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 80.

Sur 2 grammes de picrotoxine dissous dans 1150 cc. d'eau ou de bière, on en retrouve ainsi 1gr,5.

La picrotoxine réduit l'oxyde de cuivre à l'état d'oxydule, se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rougeâtre et donne, par l'addition de bichromate de potasse à cette solution, une coloration violette, analogue à celle que produit la strychnine, mais qui passe finalement au vert pomme. Elle n'est précipitée par aucun sel métallique; le chlorure de palladium et les sels mercureux la décomposent à l'ébullition. Enfin, mélangée de 3 à 5 parties de salpêtre, traitée par une ou deux gouttes d'acide sulfurique, puis additionnée immédiatement de soude, elle donne un mélange rouge brique.

Si la bière devait renfermer en même temps de la strychnine, celle-ci resterait dans le sirop brunâtre acide et pourrait être isolée par les méthodes ordinaires.

Sur le brun de phénol (phénicine),
par **MM. BOLLEY** et **HUMMEL** (1),

D'après les auteurs, par l'action de l'acide sulfonitrique (2 p. d'acide sulfurique concentré, 1 partie acide nitrique de 1,35 de densité) sur le phénol, on obtient deux produits : une matière solide soit grenue, soit poisseuse, et un liquide rouge. Versé dans l'eau, ce liquide laisse déposer une matière brune pulvérulente qui est la phénicine.

Par sublimation, on isole de cette matière brute de l'acide binitrophénique, qui joue certainement un rôle dans l'application de la phénicine comme matière colorante. Ce binitrophénol communique aussi quelquefois à la substance des propriétés explosives.

La matière brune qui reste après sublimation du binitrophénol est d'une constitution plus obscure. Le binitrophénol, traité par l'acide sulfurique, semble produire la matière brune, qui n'est ni un corps nitré, ni une sulfo-combinaison.

Extraction de la gélatine et autres produits contenus dans les substances animales, par **MM. TUTTLE** et **LUGO** (2).

On élimine les corps gras des substances propres à la fabrication de la colle en les dissolvant dans la benzine, le pétrole, les huiles de houille, etc.

La gélatine s'extrait ensuite par les procédés ordinaires.

Les graisses sont aussi utilisées après l'évaporation du dissolvant.

(1) *Moniteur scientifique*, t. XII, p. 77. — *Bulletin de la Société chimique* (1865), t. III, p. 226.
(2) *Moniteur scientifique*, t. XII, p. 24.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 4 FÉVRIER 1870.

Présidence de M. Friedel.

M. Emile Bertrand, ingénieur civil des mines, est nommé membre résidant.

Correspondance imprimée :

N° 4 du *Journal d'Agriculture pratique* de M. Lecouteux.

N° 87 du *Journal de l'Agriculture* par M. Barral.

MM. Odet et Vignon : *Action du chlore sur l'azotate d'argent desséché.*

Le secrétaire communique une note de M. Fleury, sur deux principes extraits par l'éther de l'agaric blanc (*boletus laricis*). L'un de ces principes constitue une résine brune insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther qu'elle rend visqueux, moins dans l'alcool à 70°, soluble dans l'alcool méthylique, le chloroforme, insoluble dans la benzine et le sulfure de carbone.

Cette résine est incristallisable, fusible à 89°7, soluble dans les alcalis, d'où l'alcool la reprécipite. Elle renferme $\mathrm{C^{51}H^{82}O^{10}}$, et sa combinaison barytique répond à la formule $\mathrm{C^{51}H^{82}BaO^{11}}$. L'autre principe est un acide cristallisable, *l'acide agaricique* $\mathrm{C^{16}H^{28}O^{5}}$, fusible à 145°7, puis se colorant en jaune sans se volatiliser. Il est assez soluble dans l'alcool fort, peu soluble dans l'éther et dans l'acide acétique; sa solution alcoolique, soumise à l'ébullition, l'abandonne à l'état de vapeur. L'eau n'en dissout que fort peu, mais devient acide. Les solutions des alcalis la dissolvent; le sel de soude est précipité par l'alcool en flocons amorphes qui se transforment en aiguilles concentriques. Le sel d'argent est altérable à 100°.

M. Berthelot a étudié les produits d'oxydation de l'acétylène et de l'allylène; l'agent oxydant employé était l'acide chromique pur, exempt d'acide sulfurique, dont l'action est différente de celle plus

énergique du mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Suivant la concentration de l'acide chromique, la réaction sur l'acétylène est lente ou énergique; si elle est énergique, on obtient surtout de l'acide formique et de l'acide carbonique; mais s'il n'y a pas échauffement, c'est surtout l'acide acétique qui prend naissance. Il se forme en outre de petites quantités d'un acide cristallisable, peut-être de l'acide phénaconique.

L'allylène, dans les mêmes circonstances, donne de l'acide propionique et plus ou moins d'acide acétique. Le propylène fournit de l'acétone et, si l'on prolonge l'action, de l'acide propionique. Le carbone pur, obtenu en chauffant pendant 6 heures du charbon de fusain dans du chlore, donne de l'acide carbonique et de l'acide oxalique.

Dans l'oxydation de l'allylène, il se produit en outre un autre composé qui renferme probablement $C^6H^4O^2$, inaltérable par la potasse à 100°, ce qui le distingue de l'acétone, et donnant, par l'action de la potasse à 170°, un acide gras volatil, probablement de l'acide propionique.

M. Maumené cite à l'appui de sa théorie sur les actions chimiques, la décomposition de l'oxalate de plomb par la chaleur. La plupart des auteurs qui se sont occupés de cette question admettent qu'il se forme dans ce cas un sous-oxyde Pb^2O, et que l'acide carbonique et l'oxyde de carbone qui se dégagent sont dans le rapport de 3 volumes à 1 volume. D'après M. Maumené, ce rapport au commencement de l'opération est toujours de 1 à 2, ce qui indique que la décomposition a lieu suivant l'équation $3C^2O^3PbO=2PbO+Pb+4CO^2+2CO$; mais à mesure que l'action de la chaleur continue, ce rapport se modifie considérablement, jusqu'à donner de l'acide carbonique presque pur, par suite de l'action secondaire de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de plomb. M. Maumené conclut de ses expériences que chaque fois qu'un corps composé est soumis à l'action de la chaleur, il se comporte comme un mélange.

M. Willm annonce que M. Caventou et lui ont obtenu un iodomercurate cuivreux présentant la particularité d'être brun foncé à 100° et rouge vermillon à la température ordinaire. Ce composé, qui paraît renfermer $HgCu^2I^4$, se comporte en général comme $HgI^2.(Cu^2)I^2$; en effet, si on le chauffe avec de l'iodure de potassium, il se sépare de l'iodure cuivreux; dans d'autres cas il paraît fonctionner comme un composé mercureux: ainsi lorsqu'on le fait bouillir avec de l'ammoniaque, une partie du mercure se sépare à l'état métallique. Peut-être le changement de couleur que présente ce corps à 100° est-il dû à cette inter-

version. Cet iodomercurate se produit par l'action du sulfate de cuivre sur l'iodomercurate de potassium; si l'on chauffe, il se dégage de l'iode et le nouveau composé se dépose à l'état brun.

M. Bourgoin a repris l'étude de l'électrolyse de l'acide oxalique, qui présente certaines particularités s'expliquant parfaitement si l'on admet que ce n'est pas l'acide oxalique lui-même qui se décompose, mais un hydrate $C^4H^2O^9.2H^2O^2$; il en conclut que c'est à cet état que se trouve l'acide oxalique en dissolution dans l'eau.

M. Lamy a étendu le principe de son pyromètre à marbre à la construction d'un thermomètre destiné à la mesure des basses températures; le corps employé est le chlorure de calcium ammoniacal, dont la dissociation, qui a été étudiée par M. Isambert, est déjà observable à la température ordinaire. Cette substance est placée dans un réservoir quadrangulaire en métal, mis en communication avec un manomètre qui peut être placé à une grande distance du thermomètre lui-même.

Séance du 18 février 1870.

Présidence de M. Friedel.

Correspondance imprimée : nos 5, 6 et 7 du *Journal d'agriculture pratique* de M. Lecouteux.

M. Ritter, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Strasbourg, fait connaître une matière colorante bleue extraite de la bile.

M. Maumené communique le résultat d'expériences entreprises sur l'interversion du sucre. Lorsqu'on traite par un lait de chaux du sucre interverti par une très-petite quantité d'acide, le mélange se solidifie comme du plâtre gâché et se partage en deux parties, l'une soluble, l'autre insoluble, lorsqu'on le traite par l'eau. La portion dissoute ne cède qu'une partie de la chaux à l'acide carbonique, le reste ne peut être séparé que par un acide plus fort, l'acide oxalique, par exemple. Mais aucun des composés mis en liberté par l'action de l'acide carbonique ne constitue du glucose, car on y remarque l'absence complète de tout pouvoir rotatoire. Le sel de chaux soluble n'est donc pas du glucosate de chaux comme l'a annoncé M. Dubrunfaut. De même, le composé calcique insoluble, qui est complétement décomposé par l'acide carbonique, ne fournit pas de lévulose; le liquide qui en résulte est inactif sur la lumière polarisée. En résumé, le sucre interverti n'est pas, comme on l'admet généralement, un mélange à parties égales de glucose et de lévulose; il constitue parfois un mélange de trois corps optiquement inactifs.

M. Berthelot, en réponse à la communication de M. Maumené, rappelle que M. Buignet est arrivé au même résultat que M. Dubrunfaut; il a suivi lui-même les expériences de M. Buignet, et considère comme démontrée l'existence de la glucose et de la lévulose dans le sucre interverti.

Il pense que M. Maumené a provoqué la décomposition de la matière sucrée et que le produit solide qu'il a obtenu est du glucate de chaux.

M. Maumené fait observer que la température ne s'est pas élevée dans ses expériences et qu'il n'a pu y avoir décomposition du sucre, comme le suppose M. Berthelot.

M. Troost expose le résultat de recherches entreprises en collaboration avec M. Hautefeuille sur la chaleur de combustion du bore et du silicium. Cette chaleur a été obtenue en déterminant la chaleur de combinaison du chlore avec le bore et le silicium, puis celle qui est mise en liberté par l'action de l'eau sur les chlorures obtenus. 1 gramme de bore dégage 14,420 calories en passant à l'état d'acide borique; le silicium dégage 7830 calories par gramme en passant à l'état de silice.

M. Henninger rend compte des expériences qu'ils ont entreprises, M. G. Vogt et lui, pour expliquer la formation de l'acide salicylique par l'action de la potasse fondue sur l'acide sulfoconjugué du toluène chloré. Ils ont obtenu deux acides sulfojugués isomères, qui ont été séparés par la cristallisation de leurs sels de baryum. L'un de ces sels est peu soluble et cristallise en lamelles rhombiques de la formule $(C^6H^3ClCH^3SO^3)^2Ba + 2H^2O$. Aucun de ces deux acides ne correspond à celui qui se forme par l'action du sulfite de potassium sur le chlorure de benzyle.

L'acide isolé du sel de baryum le moins soluble fournit de l'orcine et de l'acide salycylique sous l'influence de la potasse en fusion.

Dans l'action du sulfite de potassium sur le chlorure de benzyle et le chlorure de benzyle chloré, on obtient, comme produits secondaires, des corps analogues à la sulfobenzide et qui renferment

$$(C^6H^5.CH^2)^2SO^2 \text{ et } (C^6H^4Cl.CH^2)^2SO^2.$$

M. Henninger annonce en outre qu'il a obtenu, en collaboration avec M. Darmstaedter, la cyanéthylphosphide $CAz.C^2H^5.H.P$, par l'action du chlorure de cyanogène sur l'hydrogène phosphoré en solution éthérée. Ce corps cristallise en tables rhombiques fusibles à 50°, très-solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

M. Lauth donne communication, au nom de M. Scheurer-Kestner, d'un mémoire sur la composition des os fossiles.

M. Wurtz rend compte d'un mémoire présenté par M. Roussille sur la congélation des vins. L'amélioration qui en résulte provient : 1° de l'augmentation de richesse alcoolique de la portion non congelée ; 2° de l'augmentation d'acidité qui peut amener la formation d'une certaine quantité d'éther augmentant le bouquet ; 3° de la destruction possible des micodermes. M. Roussille ne pense pas que la diminution de la crème de tartre soit pour quelque chose dans cette amélioration.

M. Friedel communique une note de MM. Champion et Pellet sur la préparation de l'acide bromhydrique par l'action du brome sur la paraffine chauffée à 180°.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Nouveau procédé de préparation de l'acide bromhydrique, par MM. CHAMPION et PELLET.

L'acide bromhydrique se trouve dans le commerce à l'état de dissolution peu concentrée : de deux échantillons pris chez des fabricants de produits chimiques, l'un avait pour densité 1.3 et contenait 0gr3 d'acide, l'autre avait 1.12 de densité et contenait 0gr25 d'acide par centimètre cube.

Le procédé qui suit permet d'obtenir rapidement et sans danger l'acide bromhydrique en solution saturée. Il est fondé sur l'action réciproque du brome et de la paraffine soumise à une température convenable (1).

L'appareil se compose de deux cornues, l'une renfermant la paraffine, l'autre le brome. Le col de la deuxième cornue pénètre dans la tubulure de la première par un tube soudé à angle droit et rodé sur la tubulure afin d'obtenir une fermeture exacte ; ce tube plonge jusqu'au fond de la cornue qui contient la paraffine. A l'aide d'un bain d'huile ou de sable on maintient la paraffine à la température de 180°, et le brome à celle de 65° au moyen d'un bain-marie. Le brome qui distille lentement vient au contact de la paraffine par le tube rodé qui

(1) La paraffine employée était presque pure. Elle avait pour point de fusion 54 à 55°.

pénètre vers la partie inférieure de la cornue, et l'introduction du brome a lieu par un tube à entonnoir rodé dans la tubulure de cette cornue.

Un tube en U soudé à la cornue renfermant la paraffine est destiné à arrêter quelques produits étrangers à l'opération et qui distillent; un tube à boules, contenant une faible quantité d'eau, fait suite et retient le brome qui échappe à la réaction; un tube en U, rempli de fragments de verre et de phosphore ordinaire humectés, transforme en acide bromhydrique les dernières traces de brome. On recueille l'acide bromhydrique à l'aide d'un tube à gaz qui termine l'appareil et qui plonge dans le liquide à saturer.

On peut simplifier l'appareil, et supprimer le tube à boules et celui qui contient le phosphore, quand on ne tient pas à avoir l'acide bromhydrique exempt de brome. La solubilité du bromure de mercure dans l'acide bromhydrique ne permet pas d'employer le mercure pour enlever les dernières traces de brome.

Il est nécessaire de refroidir le liquide à saturer et même de l'entourer de glace lorsqu'on est près d'atteindre la saturation.

Le brome agit sur la paraffine de la manière suivante : une portion du brome se substitue à l'hydrogène de la paraffine, tandis qu'une autre portion unie à l'hydrogène naissant s'échappe sous forme d'acide bromhydrique. Après un certain temps, il devient inutile de continuer le dégagement du brome; le produit résultant de son action sur la paraffine et que nous appellerons la paraffine bromée, se décomposant vers 180° et dégageant, sous forme d'acide bromhydrique, la plus grande partie du brome combiné.

En épuisant complétement l'action du brome sur la paraffine et celle de la chaleur sur la paraffine bromée obtenue, on a un résidu charbonneux qui, lavé à l'éther, à l'alcool et au sulfure de carbone bouillants, contenait encore du brome et de l'hydrogène.

L'analyse a donné pour ce résidu la composition suivante :

Carbone	63
Hydrogène	5.3
Brome	31.6
	99.9

La solution d'acide bromhydrique ainsi obtenue, saturée à 0°, a pour densité 1.78; elle correspond à la formule BrH.2HO. Elle est telle que 1cc contient 1gr.46 d'acide bromhydrique.

Chauffée, elle donne un hydrate qui distille régulièrement à 126°,

hydrate qu'on avait obtenu déjà en distillant une solution faible d'acide bromhydrique. Il correspond à la formule BrH,10HO, et a pour densité 1.48.

Laurent avait déjà signalé le dégagement de l'acide bromhydrique par l'action du brome sur la naphtaline ; mais nous avons employé de préférence la paraffine qui est dénuée d'odeur, qui ne distille qu'à une haute température et sur laquelle l'action du brome est plus régulière.

Sur la composition des ossements fossiles, par M. A. SCHEURER-KESTNER.

M. Delesse a montré, il y a quelques années, que les ossements qui appartiennent au terrain diluvien renferment souvent encore de l'osséine, et quelquefois en quantités notables. Ce savant faisait observer, en même temps, que lorsque les os sont enfouis dans les mêmes conditions, leur teneur en azote devient comparable et est en relation avec leur âge; que, par conséquent, le dosage de l'azote dans ces os fossiles permet de contrôler les données de l'archéologie et de la géologie. Ayant eu à m'occuper, il y a deux ans, de l'analyse d'ossements fossiles trouvés dans le lehm, aux environs de Colmar, par mon ami le docteur Faudel, non-seulement j'y ai constaté la présence de l'osséine, en quantités assez grandes, mais j'ai cherché à comparer entre eux les nombres obtenus par le dosage de l'azote renfermé dans ces ossements et ceux fournis par l'emploi de l'acide chlorhydrique affaibli. Cette comparaison m'a conduit à la connaissance d'un fait nouveau, qui me semble important pour le contrôle des constatations géologiques.

En effet, je suis arrivé à reconnaître dans les ossements enfouis depuis longtemps, dans des terrains compactes, à l'abri de variations trop brusques de température ou d'humidité, une modification de l'osséine, dont la proportion relative à l'osséine augmente avec l'ancienneté des os, et atteint une proportion notable dans ceux qui appartiennent à des animaux incontestablement fossiles, tels que le mammouth, le grand cerf, et l'ours des cavernes. Le *lehm* nous fournit des ossements très-riches en osséine et en osséine modifiée ou partiellement décomposée.

Si la teneur des os en azote permet, en opérant sur des ossements enfouis dans les mêmes terrains et dans les mêmes conditions, d'en tirer des indications sur leurs âges respectifs, cette donnée devient plus précise encore, du moment où l'azote peut être partagé entre deux

composés, dont l'un plus altérable ou plus soluble que l'autre abandonne l'ossement dès qu'il y a dans le milieu qui l'entoure augmentation d'humidité et arrivée de courants aqueux. Or, cette condition se trouve remplie par la détermination simultanée, dans un même ossement, des deux espèces d'osséine qu'il renferme.

Cependant, en un sujet si délicat, on ne saurait prendre trop de précaution pour parer à l'erreur. Il faut, pour pouvoir arriver à la certitude, que la comparaison ait lieu entre des os provenant non-seulement des mêmes terrains, mais encore qui se soient trouvés pendant leur enfouissement dans les mêmes conditions au point de vue de leur décomposition par l'influence du milieu. Sous ce rapport, la profondeur à laquelle il se sont trouvés, la plus ou moins grande porosité du terrain, son humidité, doivent être pris en considération; il faut éviter aussi de n'opérer que sur la portion externe de l'un des ossements tandis que c'est la partie interne de l'autre qui est mise en expérience.

M. le docteur Faudel avait mis à ma disposition quelques fragments du crâne humain trouvé à Eguisheim (Raut-Rhin), en même temps que des ossements de mammouth.

La similitude de composition que présentent ces ossements permet de conclure à leur contemporanéité. Dans ce cas, la chimie arrive au même résultat que la géologie; il semble, en effet, difficile de se refuser à admettre ce fait, en présence des résultats que donne l'analyse de la substance azotée.

En attribuant à la présence et à la composition de la matière azotée des os fossiles une si grande importance, je me conforme à ce que disait M. Elie de Beaumont à propos de la découverte de la mâchoire humaine d'Abbeville par M. Boucher de Perthes.

« Les hommes et les éléphants, dont les ossements seraient confon-
« dus dans un dépôt diluvien, n'auraient pas nécessairement été con-
« temporains, et l'état de conservation différent de leur matière géla-
« tineuse suffirait, suivant moi, pour avertir qu'ils remontent à des
« époques très-différentes. »

En même temps M. Elie de Beaumont manifestait le désir de voir soumis à l'analyse, non-seulement les os provenant du diluvium proprement dit, pour les comparer aux os humains supposés fossiles, mais encore ceux retirés des sépultures gauloises ou gallo-romaines. C'est une comparaison que mes analyses permettent de faire. Grâce à l'obligeante intervention de M. le docteur Faudel, j'ai eu à ma disposition des ossements humains provenant de tombes gallo-romaines qui

figurent au musée de Colmar. J'y ai déterminé la composition de la matière azotée, qui diffère notablement de celle qui se trouve dans les ossements de mammouth et dans le crâne d'Eguisheim.

Dans mes premières recherches, j'avais dû, faute de temps, me borner, pour la détermination de l'osséine modifiée, à la différence constatée entre le dosage direct de l'osséine et les nombres provenant du calcul fait sur la teneur en azote. Depuis lors, j'ai cherché l'osséine modifiée dans les liquides provenant de la décomposition des os par l'acide chlorhydrique dilué; il m'a été impossible d'isoler la substance; mais j'y ai fait le dosage de l'azote, qui sert de contrôle aux nombres obtenus dans les deux premières déterminations. De cette manière l'existence de cette substance nouvelle est mise hors de doute.

Il est probable que la découverte de ce nouveau corps eût été faite plus tôt, si les chimistes qui se sont occupés de l'analyse d'ossements fossiles avaient toujours complété leurs analyses; ils n'auraient pas manqué de remarquer que, malgré tous les soins apportés à certaines analyses, il arrive quelquefois de ne retrouver que les 94 à 96 centièmes de la matière employée: la différence est constituée par l'osséine modifiée.

Le lehm dans lequel ont été ramassés les os fossiles de mammouth, de cerf, et le crâne humain, a la composition suivante :

Eau hygroscopique	1.83
Eau perdue au rouge	6.91
Carbonate calcaire	28.19
Carbonate magnésien	1.86
Oxydes ferrique et aluminique	7.00
Silice	53.74
Chlorure de calcium	0.31
Acide sulfurique et perte	0.16
	100.00

Pour l'analyse des os, je m'en suis tenu à la détermination des substances essentielles, négligeant le chlore dont la plupart des ossements étaient exempts, ainsi que la magnésie qui s'y trouve en proportions normales (1/4 à 1/2 pour cent).

J'ai employé la méthode générale d'analyse indiquée par M. Fremy. L'acide carbonique a été déterminé par la perte de poids provenant du déplacement de ce corps par l'acide sulfurique. L'osséine, séparée par l'acide chlorhydrique dilué au 10e, a été desséchée à 130°; du poids brut de la matière desséchée, la silice a été retranchée.

Les liquides acides provenant du traitement de l'os par l'acide chlorhydrique ont été évaporés après avoir été saturés par la chaux; le

produit de l'évaporation a été mélangé à de la chaux sodée pour le dosage de l'azote; la teneur en azote indiquait, par le calcul, la quantité d'osséine modifiée renfermée dans l'os. Dans l'ignorance où je me trouvais sur la composition exacte de la nouvelle substance, j'ai admis, pour le calcul, qu'elle est un isomère de l'osséine.

Pour se convaincre de la présence de cette substance dans la dissolution chlorhydrique des os, il suffit d'évaporer une petite quantité de celle-ci sur une lame de platine et de calciner le résidu; on ne tarde pas à voir le dépôt se charbonner en répandant l'odeur de corne brûlée. Il y a même des os qui, exempts d'osséine ordinaire, renferment de petites quantités d'osséine modifiée; tout en éprouvant une perte sensible à la calcination, tout en noircissant et en répandant l'odeur caractéristique de corne brûlée, ces os ne fournissent pas trace d'osséine après le traitement par l'acide chlorhydrique. Et cependant ils sont exempts de matières grasses; ils ne cèdent rien ni à l'alcool, ni à l'éther.

Cette nouvelle substance, soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, ne peut provenir que d'une décomposition lente de l'osséine; les ossements fossiles que j'ai analysés la renfermaient tous en quantités supérieures à l'osséine intacte, transformable en gélatine, qu'ils contenaient. Malheureusement elle se trouve mélangée à une très-grande quantité de matières minérales dont je ne suis pas parvenu à l'isoler. Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther; mais l'eau pure en dissout des traces, en même temps qu'elle se charge de sels calcaires.

30 grammes d'os de mammouth, provenant du lehm, ont été triturés dans un mortier avec de l'eau distillée; le magma jeté sur un filtre a fourni une dissolution qui a laissé, après évaporation, environ 1 demi-gramme de substance renfermant du chlorure de calcium et une substance organique, répandant, à la calcination, l'odeur de la corne brûlée; après la calcination, il reste un résidu blanc qui renferme du carbonate de calcium. Ces caractères répondent à une combinaison de la matière organique avec le calcium (1). La dissolution aqueuse n'est précipitée ni par le tannin, ni par les acides, ni par les sels métalliques.

Enfin, un fragment d'os de mammouth ayant été déposé dans de l'eau pure, au bout de quatre jours, le liquide se troublait légèrement par l'azotate d'argent; cette dissolution était sans action sur le tournesol; 1 centimètre cube évaporé dans un tube fermé par un bout laissa un

(1) Ou avec le chlorure.

résidu qui noircit à la calcination avec dégagement de vapeur d'eau et en répandant l'odeur de la corne brûlée; l'eau condensée dans la partie supérieure du tube bleuit franchement le tournesol. Ces réactions sont caractéristiques d'une substance animale azotée.

Les os fossiles renferment donc quelquefois, en présence de l'osséine ou en son absence, une substance azotée provenant de la décomposition lente de la première; cette substance est très-peu soluble dans l'eau, mais suffisamment pour que l'action de ce véhicule, se faisant pendant longtemps, en dépouille peu à peu les os. De là la différence de composition qu'offrent sous ce rapport les ossements enfouis dans les terrains compactes comme certains lehms, et ceux d'autres terrains.

OSSEMENTS TROUVÉS DANS LE LEHM.

Pariétal humain. Cet os a conservé sa forme primitive; la table externe est plus décomposée que la table interne.

Traitée par l'acide chlorhydrique dilué, renfermant 8 p. % d'acide anhydre, la table externe abandonne un dépôt siliceux et un peu d'osséine à l'état de filaments; la table interne ne fournit que de l'osséine et point de silice. Il en est de même de la plupart des ossements que j'ai examinés, la surface extérieure est très-attaquée, et plus on pénètre dans la partie intérieure de l'os, plus on rencontre de substance animale; c'est pour cette raison qu'il faut, pour procéder à des analyses comparatives, opérer sur toute une tranche de l'os, qu'on en sépare au moyen d'une scie.

Avant de soumettre les os à l'analyse, ils ont été réduits en poudre et mis successivement en contact avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther. Je n'ai jamais pu constater la présence de matières grasses. L'analyse assigne à cet ossement la composition suivante :

Eau	6 0	
Osséine	3.1	15.4
Osséine soluble	12.3	
Silice	3.5	
Acide phosphorique	30.0	
Chaux	40.4	
Acide carbonique	4.0	
	99.3	

La perte comprend l'oxyde ferrique, l'alumine et la magnésie. Je n'ai pas eu assez de substance à ma disposition pour doser l'osséine soluble autrement que par la perte que subit l'os séché lorsqu'on le calcine au rouge.

Ossement fossile de cerf. Ces ossements ont été trouvés à Eguisheim, non loin de l'endroit où l'on a découvert le crâne humain fossile. C'est un débris de crâne.

Eau	7.1	
Matière animale	9.9	comprenant les deux substances.
Silice	6.7	
Chaux	41.4	
Acide phosphorique	32.6	
Acide carbonique	1.3	
	99.0	

Ossement fossile de cheval. Os long (métatarsien) trouvé au même endroit que les précédents.

Eau	6.8	
Osséine	3.9	13.2
Osséine soluble	9.3	
Silice	0.3	
Acide phosphorique	30.9	
Chaux	44.0	
Acide carbonique	4.4	
	99.6	

Ossement de mammouth. Os retiré à Herrlisheim, près d'Eguisheim.

Eau	6.0	
Osséine	5.5	11.4
Osséine soluble	5.9	
Silice	12.4	
Chaux	37.9	
Acide phosphorique	27.6	
Acide carbonique	4.5	
	99.8	

L'osséine soluble y a été constatée de la manière suivante : Le liquide provenant du traitement de l'os par l'acide chlorhydrique à 5° Baumé, et à froid, a été filtré et évaporé, après avoir été saturé. La matière sèche a été traitée par l'alcool. Après filtration, la portion restée sur le filtre était exempte de matière organique; le liquide évaporé a produit un dépôt renfermant du chlorure de calcium et noircissant par la calcination en répandant l'odeur de corne brûlée.

Dans un autre morceau de ces ossements, et qui paraissait plus décomposé, j'ai dosé à la fois l'azote et l'osséine.

14gr·443 de matière ont produit 0.1365 d'azote.

5gr·666 de matière ont produit 0.401 de substance insoluble dans

l'acide chlorhydrique, qui ont laissé, après calcination, 0.241 de cendres. Ces nombres conduisent à :

Osséine totale	5.58 p. $^0/_0$
Osséine soluble	2.76
Osséine	2.82

Le liquide provenant de la dissolution chlorhydrique a été évaporé au bain-marie et saturé par la soude caustique, afin d'y doser l'azote. Pour achever la dessiccation de la masse, qui était très-hygroscopique, on y a ajouté, vers la fin, de la chaux en poudre. C'est à cet état qu'elle a été introduite dans un tube pour le dosage de l'azote. Pendant la calcination dans le tube, il s'est dégagé du tube à boules, qui retenait l'ammoniaque, un hydrocarbure qui a pu être allumé et qui brûlait avec une flamme éclairante. J'ai obtenu ainsi une quantité d'ammoniaque répondant à 0.0264 d'azote, ou 2.74 p. $^0/_0$ d'osséine soluble.

Ainsi, on trouve d'un côté, par la différence entre l'osséine totale calculée et l'osséine isolée par l'acide,

2.76 p. $^0/_0$ d'osséine soluble
et 2.74 p. $^0/_0$ id. id.

par le dosage direct de l'azote de cette dernière.

Ces expériences mettent hors de doute l'existence de la modification soluble de l'osséine.

Bassin de bœuf. Morceau de bassin trouvé dans le lehm d'Eguisheim, près de la surface.

9gr.750 ont produit 0.055 d'azote correspondant à 3.22 $^0/_0$ d'osséine totale.

5 gr. ont produit par la dissolution chlorhydrique 0.740 d'osséine renfermant encore 0.592 de sable; il y a donc 0.148 d'osséine pure, ou 2.96 p. $^0/_0$.

Cet ossement renferme donc :

Osséine soluble	0.36 p. $^0/_0$
Osséine ordinaire	2.96

La dissolution chlorhydrique donne, par la calcination, l'odeur de la corne brûlée d'une manière perceptible. Ce caractère est donc très-sensible.

Calcanéum de cheval : ossement trouvé à Colmar dans le lehm, terrain remanié ou non. On ne sait si ces ossements sont géologiquement fossiles ou non.

9gr.665 ont produit 0.05467 d'azote correspondant à 3.32 p. % d'osséine.

5 gr. ont produit 0.623 d'osséine renfermant encore 0.447 de sable; il y a donc 0.176 ou 3.52 p. % d'osséine. On voit ici un ossement qui ne renferme pas d'osséine soluble, par suite de sa position dans un milieu meuble. La petite différence existant entre les deux nombres 3.52 et 3.32 ne dépasse pas les erreurs d'observation. Du reste, le dosage par l'acide chlorhydrique doit donner un excès d'osséine, comparativement au dosage par la détermination de l'azote.

Crâne humain de Herrlisheim. Ce crâne a été trouvé aux environs d'Eguisheim, dans un cimetière de l'époque franke. Son ensevelissement doit dater du IVe ou du Ve siècle. Il se trouvait à un mètre de la surface, sous un terrain dont des colorations différentes indiquaient des remaniements.

10gr.720 ont produit 0.1452 d'azote correspondant à 7.98 p. % d'osséine.

5 gr. ont produit 0.420 d'osséine renfermant encore 0.081 de sable; il y a donc 0.339 ou 6.78 p. % d'osséine pure.

Osséine	6.78
Osséine soluble	1.20

Divers ossements humains anciens : Un pariétal provenant d'une tombe du couvent des Unterlinden à Colmar, remontant à 2 ou 3 siècles et ayant séjourné dans la terre entremêlée de décombres divers, a donné à l'analyse

Osséine soluble	3.12
Osséine	8.42

Un fragment d'un pariétal de squelette trouvé au champ de Mars de Colmar, dans un tombeau formé de grosses dalles brutes noyées dans le lehm, de l'époque gauloise, a donné les nombres suivants :

Osséine	10,04
Osséine soluble	4,51

Un os pariétal provenant d'un crâne trouvé dans le gravier à Herrlisheim et datant de l'époque mérovingienne ou franke, a donné à l'analyse :

Osséine	17,01
Osséine soluble	3,00

Un pariétal de l'époque mérovingienne, reconnu par les objets antiques qui accompagnent le squelette et qui se trouvent au musée de

Colmar, a été trouvé dans le gravier de Heidwiller, à un mètre de profondeur; il a donné à l'analyse les résultats suivants :

Osséine	17,19
Osséine soluble	6,39

Tous les ossements ci-dessus ont été trouvés dans le lehm ou dans le gravier qui l'accompagne. Au point de vue géologique, les quatre premiers sont considérés comme fossiles; sous ce rapport le calcanéum de cheval est incertain; les autres appartiennent tous à l'époque historique. En comparant entre eux les résultats fournis par l'analyse des ossements trouvés à peu près dans les mêmes conditions, on est frappé de l'analogie de composition qu'ils présentent; et le chimiste se croit en droit de conclure que ces ossements sont très-probablement contemporains. En effet, ils renferment à peu près la même quantité de matière animale; et la matière animale elle-même a la même composition.

			100 parties mat. animale.
Pariétal.	Osséine	3,1	20,12
	Osséine soluble	12,3	79,88
Cheval fossile.	Osséine	3,9	29,6
	Osséine soluble	9,3	70,4

L'ossement de mammouth trouvé à Herrlisheim a encore une composition analogue. En général, la partie spongieuse des ossements est moins riche en substance animale.

Cette substance renferme dans l'ossement de mammouth dont l'analyse figure plus haut :

Osséine	43,9
Osséine soluble	56,1

Un autre morceau du même os a donné à l'analyse des nombres qui le rapprochent tout à fait du cerf fossile et du pariétal d'Eguisheim :

Osséine	20,02
Osséine soluble	79,98

Enfin un fragment de la partie spongieuse renfermait de l'osséine soluble et était exempt d'osséine ordinaire.

L'os de bœuf renferme une proportion moindre d'osséine soluble; c'est l'effet de la proximité où il était de la surface du sol; il est en effet plus dépouillé de substance organique que tous les précédents; comme c'est l'osséine soluble qui doit disparaître d'abord, on conçoit qu'il en renferme une faible proportion :

Osséine	89,10
Osséine soluble	10,90

Les crânes humains trouvés dans le lehm et qui proviennent des premiers siècles de l'ère chrétienne renferment, en général, une plus grande quantité de matière organique; et si celle-ci fait défaut, les proportions, dans tous les cas, n'ont aucun rapport avec celles qui distinguent la substance animale des fossiles. Tandis que ceux-ci renferment de 56 à 80 p. % d'osséine soluble dans leur substance organique, les premiers n'en contiennent pas plus de 27 à 28 p. %.

	Osséine	
	soluble.	insoluble.
Crâne de Herrlisheim	15,0	85,0
» du couvent	27,03	72,97
» du champ de Mars	26,44	73,56
» de Herrlisheim, trouvé dans le gravier	6,55	93,55
» de Heidwiller, trouvé dans le gravier	27,52	72,48

Ce dernier, quoique dans un terrain meuble, renferme une assez forte forte proportion d'osséine soluble; mais il est à remarquer qu'il a conservé 23.58 p. % de substance organique, et que par conséquent il s'est trouvé, par des circonstances inconnues, protégé contre la décomposition.

OSSEMENTS TROUVÉS DANS LES CAVERNES DE SENTHEIM.

Tête d'Ursus spelaeus. — Les ossements d'ours que j'ai analysés proviennent des cavernes à ossements de Sentheim (Haut-Rhin). Ils m'ont été remis par M. le docteur Faudel.

6 gr. ont produit 0.08452 d'azote correspondant à 8.23 p. % d'osséine.

5 gr. ont produit 0.195 d'osséine renfermant encore 0.131 de sable; il y a donc 0.064 d'osséine insoluble, ou 1.28 p. %.

Le liquide chlorhydrique des 9 gr. ci-dessus a été saturé par la soude et évaporé; il a produit par la calcination 0.0608 d'azote, correspondant à 7.11 p. % d'osséine soluble :

Osséine insoluble	1.28
Osséine soluble	7.11
Osséine totale	8.39

D'après le dosage de l'azote total, nous aurions dû trouver 8.23 d'osséine; la petite différence entre les deux nombres 8.39 et 8.23 ne s'écarte pas des erreurs possibles.

Pendant la calcination du produit pour le dosage de l'azote de l'os-

séine soluble, il s'est dégagé des hydrocarbures qui ont pu être allumés à la tubulure du tube de Will servant à recueillir l'ammoniaque; la flamme était très-éclairante. La quantité des hydrocarbures qui se sont dégagés paraissait hors de proportion avec l'azote trouvé.

Fémur d'ours. — 18gr.547 ont produit 0.0792 d'azote correspondant à 2.52 p. $^0/_0$ d'osséine totale.

5 gr. ont produit 0.174 d'osséine insoluble renfermant encore 0.142 de sable; il y a donc 0.032 d'osséine insoluble, ou 0.64 p. $^0/_0$.

Osséine insoluble	0,64
Osséine soluble	1.88

Les deux échantillons précédents renferment donc de la matière animale ayant pour composition :

	Tête.	Fémur.
Osséine soluble	84.45	74.61
Osséine insoluble	15.55	25.39

Aux analyses des ossements fossiles, j'ai ajouté celles de parties de squelettes humains modernes qui se trouvaient dans des conditions exceptionnelles de conservation. Ils proviennent de galeries couvertes dans lesquelles la décomposition est assez lente, et où l'action de l'eau n'est pas considérable. J'y ai recherché à dessein l'osséine soluble, afin d'étudier de plus près cette intéressante substance. On verra que j'ai pu, sinon purifier, du moins isoler une petite quantité de cette matière, parce que les ossements des galeries couvertes en renferment des quantités assez considérables.

OSSEMENTS DE VEAURÉAL, PRÈS PONTOISE.

Ces ossements proviennent d'une galerie couverte de Veauréal et m'ont été remis par M. Leguay, président de la Société d'archéologie. Ils renferment, comme les ossements analysés ci-dessus, de grandes quantités d'osséine soluble.

Mâchoire d'homme garnie de plusieurs dents. — 5 gr. ont produit 0.184 d'osséine renfermant 0.058 de sable; il y a donc 0.126 ou 2.52 p. $^0/_0$ d'osséine. 16 gr. ont produit 0.026 d'azote, correspondant à 17.21 p. $^0/_0$ d'osséine totale. La composition de la matière organique de cet os est représentée par :

Osséine soluble	14.69
Osséine insoluble	2.52

Mâchoire de femme. — 5 gr. ont produit 0.511 d'osséine renfermant encore 0.154 de sable; il y a donc 0.357, ou 7.14 p. $^0/_0$ d'osséine.

10 gr. ont produit 0.024 d'azote, correspondant à 16 p. °/₀ d'osséine totale. La composition de la substance organique de cet os est donc représentée par :

Osséine soluble	8.86
Osséine insoluble	7.14

Fragment de fémur. — 5 gr. ont produit 0.829 d'osséine renfermant encore 0.498 de sable; il y a donc 0.331, ou 6.62 p. °/₀ d'osséine.

10 gr. ont produit 0.0175 d'azote, ou 11.68 p. °/₀ d'osséine totale. La composition de la matière animale de cet os est donc représentée par :

Osséine soluble	5.06
Osséine insoluble	6.62

OSSEMENTS D'ARGENTEUIL.

Ces ossements ont été ramassés à Argenteuil par feu M. Seutuvel, qui me les a remis il y a deux ans. Ils proviennent d'une galerie couverte, comme les précédents.

Pariétal. — 5 gr. ont produit 0.172, ou 8.44 p. °/₀, d'osséine.

10 gr. ont produit 0.560 d'azote correspondant à 8.23 p. °/₀ d'osséine totale.

La composition de la matière animale de cet os est donc la suivante :

Osséine soluble	4.79
Osséine insoluble	3.44

Tibia. — 5 gr. ont produit 0.214 d'osséine, ou 4.28 p. °/₀.

10 gr. ont produit 0.184 d'azote, correspondant à 16.87 p. °/₀ d'osséine totale. La substance organique de cet os est donc composée comme suit :

Osséine soluble	6.59
Osséine insoluble	4.28

J'ai cherché à isoler l'osséine soluble contenue dans ces ossements, dont j'avais une certaine quantité à ma disposition. 300 grammes d'os, réduits en poudre, ont été triturés avec 1 litre d'eau, dans un mortier en porcelaine. Le liquide filtré a été évaporé au bain-marie. Du sulfate de calcium s'est précipité pendant l'évaporation. J'ai obtenu quelques grammes d'un liquide sirupeux ayant l'odeur de la gélatine putréfiée et ne précipitant ni les sels de platine ni les sels de mercure; la réaction du liquide était alcaline; il était exempt de sels ammoniacaux

renfermait des chlorures, et donnait au spectroscope les raies du sodium et du calcium.

Les expériences dont je viens de rendre compte prouvent qu'un grand nombre d'ossements fossiles ou enfouis depuis des siècles renferment, outre l'osséine, une substance azotée qui en dérive. Cette substance s'y rencontre quelquefois en quantité supérieure à l'osséine elle-même. L'osséine étant insoluble dans l'eau, et la matière azotée qui en dérive, au contraire, soluble dans ce liquide, on peut supposer que pendant la décomposition lente des os, la première subit d'abord une transformation qui a pour effet de la rendre soluble. Les eaux du sol enlèvent alors cette nouvelle substance; et c'est ainsi que les ossements déposés dans des terrains meubles se dépouillent peu à peu de la matière organique qu'ils renferment. Lorsque, au contraire, les terrains sont compactes, que l'eau n'y arrive que rarement, que les ossements sont enfouis à une certaine profondeur, en un mot, que l'humidité agit à peu près seule, la nouvelle substance formée à la faveur de cette humidité subsiste dans l'os jusqu'à ce que des courants aqueux prolongés viennent l'enlever.

La marche de la décomposition varie avec la nature du terrain, sa composition chimique et sa constitution physique; de sorte que la comparaison d'ossements provenant de terrains différents n'a pas plus de valeur que celle des os provenant de couches différentes. Mais la constitution chimique d'ossements provenant du même dépôt et enfouis à la même profondeur peut conduire à la connaissance de leur âge relatif. A la donnée de leur teneur en azote, on peut ajouter avec avantage celle de la composition chimique de la matière organique, comme nous l'avons fait pour l'os humain et le cerf fossile trouvés dans le lehm d'Eguisheim. Nous avons pu conclure de ces analyses que le pariétal humain, le crâne de cerf et le tibia de mammouth ont été enfouis dans le lehm à la même époque géologique ; que, par conséquent, ils sont contemporains.

Dans les galeries couvertes, où l'air a accès dans une certaine mesure, où l'humidité est permanente, la décomposition doit marcher plus vite; mais, comme l'eau n'y pénètre que d'une manière intermittente, probablement seulement à l'époque des grandes pluies, les os qu'on y trouve renferment souvent une très-grande proportion d'osséine soluble.

Je n'ai pas réussi à purifier et à isoler complétement cette substance; elle se dissout difficilement, les matières minérales qui l'accompagnent la retiennent avec force; cependant, j'ai pu en extraire une petite

quantité d'un ossement provenant d'une galerie couverte. L'existence de l'osséine soluble est donc mise hors de doute, tant par les analyses qui précèdent que par ses réactions, et enfin par la petite quantité que j'ai pu en extraire, mélangée à des chlorures de calcium et de sodium. Il est probable que la composition chimique de l'osséine soluble ne diffère pas beaucoup de celle de l'osséine insoluble; car, en calculant la première d'après la teneur des ossements en azote, on arrive à peu près à la quantité de matière employée pour l'analyse.

Je trouve, par exemple, pour la tête de cerf fossile, les nombres suivants :

Eau	7.08
Osséine	3.91
Silice	6.73
Chaux	41.38
Acide phosphorique	32.66
Acide carbonique	1.29
	93.05

et pour un ossement de mammouth :

Eau	5.70
Osséine	2.75
Silice	12.46
Chaux	37.92
Acide phosphorique	27.62
Acide carbonique	4.54
	90.99

Il manque sur la première analyse 7, sur la seconde 9 p. $^0/_0$, pour reconstituer toute la substance employée; ces déficits disparaissent lorsqu'on a dosé l'azote et qu'on a transformé, par le calcul, l'azote en osséine; alors on trouve pour la première analyse :

Nombre ci-dessus	93.05
Osséine soluble	6.11
	99.16

et pour la seconde :

Nombre ci-dessus	90.99
Osséine soluble	8.99
	99.98

Note préliminaire sur un nouveau pigment biliaire,
par **M. E. RITTER.**

Je ne crois pas que l'on ait signalé, jusqu'à ce jour, la présence d'une matière bleue dans la bile; M. Staedeler et récemment M. Jaffé

(*Bulletin de la Société chimique*, janvier 1870) ont obtenu, il est vrai, un composé bleu, mais par la réaction de l'acide azotique sur les pigments biliaires.

J'ai observé dans des recherches sur la bile une matière bleue, qui diffère par plusieurs caractères de la matière bleue de M. Jaffé. Cette nouvelle matière bleue est insoluble dans le chloroforme et les acides, sa solution alcaline est incolore ou jaunâtre; le composé bleu de M. Jaffé est soluble dans le chloroforme, dans les acides, et se dissout en brun violacé dans les alcalis.

Le seul caractère qui, jusqu'à présent, permette de distinguer notre matière bleue de celle de l'indigo est le suivant : sa solution alcalino-glucosique, neutralisée par un acide et exposée à l'air, laisse déposer lentement un composé brun, qui ne redevient bleu foncé qu'au bout de quelques jours, quelquefois même après un mois ; dans les mêmes circonstances l'indigo réduit se régénère immédiatement avec sa couleur bleue.

J'ai obtenu cette matière par le procédé suivant : la bile filtrée est agitée avec du chloroforme, que l'on sépare par décantation; la solution chloroformique, d'un jaune plus ou moins foncé, est agitée jusqu'à entière décoloration avec une solution très-faible de soude; on neutralise par de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient ainsi deux couches, l'une de chloroforme qui a repris sa teinte jaune, l'autre d'un liquide acide qui tient en suspension la matière bleue.

J'ai trouvé ce corps dans la bile de l'homme, du bœuf, du mouton, du porc, du chien et du chat ; elle n'y existe pas toujours.

J'étudie en ce moment la nature de ce corps, les circonstances dans lesquelles il se produit, les rapports qui le rattachent aux autres pigments biliaires, aux dérivés de l'indican et de la pyocyanine.

Sur la chaleur de combinaison du bore et du silicium avec le chlore et avec l'oxygène,

par **MM. L. TROOST** et **P. HAUTEFEUILLE.**

Le bore et le silicium n'ont été jusqu'ici l'objet d'aucune détermination calorimétrique, quoique les chimistes aient souvent signalé l'intérêt qui s'attache aux chaleurs de combustion de ces corps et en particulier à celle du silicium, qui fonctionne utilement comme combustible dans plusieurs opérations métallurgiques. C'est que les propriétés des produits de l'oxydation du bore et du silicium rendent impossible toute détermination directe de la chaleur de combustion de ces deux corps.

Il faut nécessairement, pour obtenir ces constantes, prendre une voie détournée et passer par des combinaisons intermédiaires. Ainsi, pour le silicium, inattaquable à froid par tous les corps simples et par les acides isolés, nous avons dû avoir recours à l'acide nitrofluorhydrique, seul réactifayant la propriété d'attaquer à la température ordinaire les diverses variétés du silicium. Cette réaction précieuse n'a permis elle même que de déterminer la différence des chaleurs de combustion du silicium sous ses divers états. Pour avoir la chaleur de combustion de l'une de ces variétés, le silicium amorphe, nous avons dû disposer l'expérience de manière à rendre possible l'attaque du silicium amorphe par le chlore dans le moufle du calorimètre.

C'est ce que nous avons réalisé en mêlant à ce silicium une petite quantité de bore amorphe qui, en se combinant avec le chlore, dégage assez de chaleur pour porter au rouge quelques points du silicium et permettre aussi l'attaque qui, une fois commencée, se continue et se complète. Pour déduire de cette expérience les résultats dus à l'attaque du silicium par le chlore, il nous a fallu, dans une première série d'expériences, déterminer la chaleur dégagée dans la combustion du bore avec le chlore et avec l'oxygène. Toutes les expériences ont été faites dans le calorimètre à plusieurs moufles de M. Favre.

PREMIÈRE PARTIE.

Chaleur dégagée dans la combinaison du bore avec le chlore et avec l'oxygène.

I. *Chaleur de combinaison du chlore avec le bore.* — Nous avons déterminé la formation du chlorure de bore dans le moufle du calorimètre en faisant arriver le chlore sec sur du bore amorphe. Comme le produit était trop volatil pour être condensable à la température de l'appareil, nous avons dû le faire réagir au fur et à mesure de sa formation sur de l'eau placée au fond du même moufle. Pour obtenir ce résultat, nous avons employé un tube en verre deux fois replié sur lui-même, de manière à présenter trois branches verticales. Dans la première branche, par laquelle arrivait le chlore, nous avons placé le bore après avoir garni intérieurement les parois du tube avec des feuilles minces de mica pour éviter la rupture au moment où la combinaison se produit avec chaleur et lumière. Cette disposition nous permet de mesurer, à l'aide du calorimètre destiné aux combustions lentes, la chaleur dégagée dans des combustions vives.

Le chlorure de bore formé sortait par l'extrémité inférieure de la

troisième branche, qui plongeait d'une très-petite quantité dans l'eau. Les vapeurs qui échappaient à l'action de l'eau dans ce premier moufle étaient reçues dans une nouvelle quantité de ce liquide placée dans un second moufle du même calorimètre. Cette dernière portion de liquide était à la fin de l'expérience refoulée dans le premier moufle, de manière à noyer le tube où s'était faite la combustion et à établir rapidement l'équilibre de température en tous les points de l'appareil.

La chaleur dégagée et mesurée était donc la somme de la chaleur de la combinaison du bore avec le chlore et de celle de la combinaison du chlorure avec l'eau ou de leur décomposition mutuelle. Pour déduire de cette expérience la chaleur de combustion du bore dans le chlore, il faut d'abord connaître la chaleur que peut dégager le poids de chlorure du bore formé en réagissant sur la quantité d'eau placée dans le calorimètre.

Cette chaleur a été déterminée dans une expérience spéciale, où nous avons fait réagir du chlorure de bore, préparé d'avance, sur de l'eau placée dans le calorimètre et en quantité telle que le rapport de son poids à celui du chlorure employé fût exactement le même que dans l'expérience précédente. Nous avons constaté que 1 équivalent de chlorure de bore dégage, en réagissant sur 140 fois son poids d'eau, 79200 calories.

En retranchant le nombre fourni par cette seconde expérience du résultat obtenu dans la première, nous avons obtenu comme moyenne de six expériences concordantes le nombre 104000 calories pour la chaleur que dégage 1 équivalent de bore en se combinant avec 3 équivalents de chlore.

II. *Chaleur de combinaison du bore avec l'oxygène.* La première expérience décrite plus haut, c'est-à-dire la formation du chlorure de bore et sa réaction sur l'eau, nous a donné comme produit définitif un liquide que l'on peut regarder comme formé d'acide borique et d'acide chlorhydrique en dissolution très-étendue. Pour en déduire la somme des quantités de chaleur dégagées dans la combinaison du bore avec l'oxygène et dans la combinaison de l'acide borique avec l'eau, il nous a suffi d'emprunter un des nombres déterminés par M. Favre. Ce savant a montré que chaque équivalent d'acide chlorhydrique très-étendu, produit par l'action du chlore sur l'eau en présence d'un corps oxydable, s'accompagne d'un dégagement de 6800 calories. En retranchant du dégagement total de chaleur fourni par la première expérience autant de fois 6800 calories qu'il s'y est formé d'équivalents d'acide chlorhydrique, nous supprimons le dégagement calorifique dû

à l'intervention du chlore dans la réaction, et nous obtenons la chaleur produite par la formation de l'acide borique en solution dans l'acide chlorhydrique étendu.

Pour passer de cette quantité de chaleur à celle que donnerait le bore en formant non plus de l'acide borique dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, mais de l'acide borique fondu, il nous a fallu retrancher la chaleur que dégage un poids d'acide borique anhydre égal à celui qui s'est produit dans l'expérience, en se dissolvant dans un même poids d'acide chlorhydrique au même état de dilution. Cette dernière détermination a été obtenue par plusieurs expériences préliminaires très-concordantes. Le calcul de nos expériences donne pour la chaleur de combustion de 1 équivalent de bore passant à l'état d'acide borique anhydre 158600 calories. L'ensemble des résultats nouveaux que nous avons obtenus est consigné dans le tableau suivant :

Bore amorphe.	Par équivalent.	Par gramme.
Chaleur dégagée dans la combinaison du bore avec l'oxygène	158600 calories	14420 calories
Chaleur dégagée dans la combinaison du bore avec le chlore	104000 »	9455 »
Chaleur dégagée dans la réaction du chlorure de bore sur 140 fois son poids d'eau	79200 »	7200 »

Ces nombres se rapportent tous à la variété de bore amorphe la plus altérable.

Nous donnerons dans une prochaine communication le mode de préparation du bore amorphe par la chaleur de combustion des autres variétés du bore, et nous indiquerons quelques-unes des applications que l'on peut faire des nombres qui précèdent.

SECONDE PARTIE.

Chaleur dégagée dans la combinaison du silicium avec le chlore et avec l'oxygène.

I. *Chaleur de combinaison du silicium amorphe avec le chlore.* — Pour déterminer l'attaque du silicium amorphe par le chlore dans le moufle du calorimètre, nous avons mêlé au silicium 1/10 de son poids de bore amorphe. La disposition adoptée est exactement la même que lorsqu'il s'agissait du bore. La chaleur dégagée dans l'expérience et mesurée par le calorimètre est due d'abord à la chaleur produite par la combinaison du bore avec le chlore et à la réaction sur l'eau du chlorure de bore formé; ensuite, à la chaleur dégagée dans la combi-

naison du silicium avec le chlore, et à la réaction sur l'eau du chlorure de silicium produit. On élimine la quantité de chaleur due à l'intervention du bore en retranchant du résultat total le nombre de calories qu'aurait dégagé l'attaque du bore seul, nombre que l'on peut déduire des chiffres inscrits dans le tableau précédent. Il faut ensuite, pour isoler la chaleur due à la seule combinaison du chlore avec le silicium, retrancher de ce même résultat total la chaleur dégagée dans la réaction du chlorure de silicium sur l'eau. Nous avons déterminé la valeur de cette dernière correction en faisant réagir des poids de chlorure de silicium et d'eau égaux à ceux qui s'étaient trouvés en présence dans l'opération précédente. Nous avons constaté que l'équivalent de chlorure de silicium, réagissant sur 140 fois son poids d'eau, dégage 40825 calories.

Le calcul de nos résultats nous a donné comme moyenne de plusieurs déterminations concordantes, le nombre 5630 calories pour la chaleur que dégage 1 gramme de silicium amorphe en se combinant au chlore pour former le chlorure de silicium.

II. *Chaleur dégagée dans la combinaison du silicium amorphe avec l'oxygène.* — L'attaque du silicium amorphe par le chlore et la réaction sur l'eau du chlorure formé nous ont donné, comme produits, de l'acide chlorhydrique très-étendu et de la silice. En retranchant de la quantité de chaleur due à cette double réaction, et déduite de la première expérience faite plus haut, la chaleur de la production de l'acide chlorhydrique en solution étendue comme nous l'avons fait dans le cas du bore, nous supprimons le dégagement calorifique dû à l'intervention du chlore dans la réaction, et nous obtenons la quantité de chaleur dégagée dans la formation de la silice hydratée. Pour passer de cette quantité de chaleur à celle qu'aurait donnée le silicium en brûlant et donnant de la silice anhydre, nous avons déterminé la quantité de chaleur qu'il faut enlever à la silice hydratée pour l'amener à l'état de silice calcinée. La valeur de cette correction a été fixée en formant successivement avec ces deux variétés de silice une même combinaison, l'acide hydrofluosilicique, et comparant les quantités de chaleur qui accompagnent ces réactions.

Le calcul de nos expériences nous donne, pour la chaleur de combustion de 1 gramme de silicium passant à l'état de silice calcinée, 7830 calories.

III. *Chaleur de transformation isomérique du silicium amorphe en silicium cristallisé ou en silicium fondu.* — Cette chaleur de transformation isomérique s'obtient en dissolvant les différentes variétés du silicium

dans l'acide nitrofluorhydrique. Des expériences successives et exécutées sur d'égales quantités du même acide, agissant sur des poids égaux de silicium amorphe et de silicium cristallisé, nous ont permis de calculer la différence des effets calorifiques dus à l'attaque de ces deux corps par l'acide nitrofluorhydrique, et, par suite, la différence des quantités de chaleur dégagées par leur oxydation.

Nous avons ainsi reconnu que le silicium amorphe, en se transformant en silicium cristallisé, dégage 290 calories par gramme.

Quant au silicium fondu, il dégage, lorsqu'on le traite par l'acide nitrofluorhydrique, la même quantité de chaleur que le silicium cristallisé. Cette égalité dans le pouvoir calorifique ne nous a plus étonnés lorsque nous avons constaté par l'expérience que, sous ces deux états, le silicium conserve la même densité. MM. H. Sainte-Claire Deville et Woehler ont d'ailleurs établi que le silicium fondu cristallise en se solidifiant, et que ces cristaux ont exactement la même forme que le silicium cristallisé par dissolution dans l'aluminium.

L'ensemble des résultats nouveaux que nous avons obtenus est consigné dans le tableau suivant :

Silicium amorphe.	Par gramme.	Par équivalent.
Chaleur dégagée dans la combinaison avec l'oxygène	7830 calories	109620 calories
Chaleur dégagée dans la combinaison avec le chlore	5630 »	78820 »
Chaleur dégagée dans la réaction du chlorure de silicium sur 140 fois son poids d'eau	2915 »	40820 »
Chaleur dégagée dans la transformation isom rique du silicium amorphe en silicium cristallisé	290 »	4060 »

A poids égal, le pouvoir calorique diminue donc du bore au carbone et du carbone au silicium, dans le cas où l'oxydation du carbone est maximum. Si, au lieu de comparer des poids égaux, nous comparons les poids équivalents, nous constatons qu'un équivalent de silicium dégage plus de deux fois autant de chaleur qu'un équivalent de carbone en s'unissant à la même quantité d'oxygène. Lorsque le carbone passe seulement à l'état d'oxyde de carbone, comme cela a lieu dans beaucoup de foyers métallurgiques, il dégage environ trois fois moins de chaleur que le même poids de silicium passant à l'état de silice.

TROISIÈME PARTIE.

Applications à la métallurgie. — Les résultats obtenus dans la 2e partie de ce travail peuvent fournir des indications utiles pour l'explica-

tion de quelques phénomènes observés dans les opérations métallurgiques où l'on emploie des fontes siliceuses. Le silicium, regardé souvent comme une impureté de la fonte, a pris rang parmi les éléments indispensables des fontes destinées à l'affinage rapide (affinage Bessemer) pour acier fondu. Les métallurgistes donnent à ces fontes siliceuses le nom de *fontes chaudes*, nom d'autant plus caractéristique qu'il ne résulte d'aucune idée préconçue. L'allure plus chaude du convertisseur, l'élévation plus grande de la température y paraît liée à l'introduction d'une plus forte proportion de l'une des matières combustibles de la fonte. L'opération peut manquer faute de chaleur, si la fonte traitée n'est pas assez riche en silicium. Le silicium, en brûlant dans le convertisseur, y développe trois fois plus de chaleur que le même poids de charbon se transformant en oxyde de carbone. L'augmentation du pouvoir calorifique se traduit par un accroissement de température d'autant plus grand que la combustion du silicium donne de la silice, corps fixe qui reste dans l'appareil, de telle sorte que *toute la chaleur produite est utilisée à échauffer le bain.*

La combustion du charbon donne, au contraire, un produit gazeux qui, en se dégageant, *entraîne hors du fourneau la plus grande partie de la chaleur développée.* Mais la véritable justification du nom de fontes chaudes se trouve plutôt encore dans les propriétés remarquables des fontes riches en silicium : ces fontes peuvent être maintenues longtemps, pendant l'affinage, à une température beaucoup plus élevée que les fontes ordinaires.

Nous avons pu, par l'élégante méthode d'affinage au gaz oxygène que M. H. Sainte-Claire Deville pratique depuis longtemps dans ses cours, constater que les fontes très-siliceuses se comportent à haute température, en présence des gaz oxydants ou réducteurs, d'une manière toute différente de celle des fontes ordinaires. La fonte siliceuse, amenée à l'état de fusion dans un creuset de chaux vive, sous le dard du chalumeau alimenté par du gaz de l'éclairage et de l'oxygène, forme un bain qui s'oxyde tranquillement, même en présence d'un excès considérable d'oxygène.

Le métal, maintenu constamment en mouvement par le courant gazeux, se recouvre d'une pellicule irisée qui gagne les bords du bain en fusion et se renouvelle constamment comme dans une coupellation d'argent. On peut, sans changer l'allure du phénomène, chauffer beaucoup au-dessus de la température de fusion. Ces phénomènes différencient complétement l'affinage des fontes très-siliceuses de celui des fontes carburées qui, chauffées dans les mêmes conditions, ne s'affinen

qu'avec production de vives et brillantes étincelles, et qu'on ne peut chauffer aussi fortement sans amener une combustion rapide du fer et des projections de globules incandescents.

La production des étincelles est liée, suivant M. H. Sainte-Claire Deville, à la dissolution du gaz oxyde de carbone dans le bain de fonte en fusion : cet oxyde, qui se dissout dans les parties où la température est la plus élevée, détermine dans les parties moins chaudes un véritable rochage avec projection. Or, tandis que les fontes très-carburées dissolvent en grande quantité l'oxyde de carbone, les fontes très-siliceuses ne peuvent le dissoudre, ce gaz étant décomposé par le silicium, comme l'a montré le commandant Caron. Cette circonstance explique la différence que nous signalons dans l'affinage des fontes carburées et des fontes riches en silicium. Nous avons pu, après avoir tenu longtemps la fonte siliceuse en fusion tranquille à une température très-élevée, y déterminer la production de vives étincelles, par l'introduction d'une quantité convenable de fonte riche en manganèse, qui élimine le silicium. Nous reproduisons ainsi l'un des phénomènes les plus brillants de l'affinage par le procédé Bessemer.

Sur l'iodomercurate cuivreux, par MM. WILLM et CAVENTOU.

Une note publiée par M. Ed. Meusel dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin* (du 28 février) nous engage à faire connaître immédiatement ce composé, quoique son étude ne soit pas complétement terminée.

Lorsqu'on ajoute du sulfate de cuivre à une solution bouillante d'iodomercurate de potassium HgK^2I^4, il se dégage beaucoup d'iode libre et il se dépose immédiatement une poudre brun foncé qui devient d'un beau rouge par le refroidissement, et qui renferme de l'iodure mercurique et de l'iodure cuivreux. Le caractère saillant de ce composé, en suspension dans l'eau ou desséché, est de devenir de plus en plus foncé lorsqu'on le chauffe, pour reprendre sa couleur rouge par le refroidissement, sans qu'il subisse d'altération par ces changements successifs de température.

M. Meusel considère ce corps comme un mélange de deux iodures. Nous pensons au contraire qu'il constitue une combinaison bien définie. La couleur de cet iodure à froid est plus foncée que celle de l'iodure mercurique, et il est difficile de concevoir qu'un mélange d'iodure rouge de mercure et d'un iodure aussi peu coloré que l'iodure cuivreux puisse être plus foncé que l'iodure mercurique. Bien plus, l'iodure mercurico-cuivreux, traité à froid par l'iodure de potassium,

n'est décomposé que très-lentement, et l'on sait pourtant avec quelle facilité l'iodure de potassium dissout l'iodure mercurique. Si l'on chauffe, au contraire, l'iodure mercurique se dissout et il reste de l'iodure cuivreux.

Soumis à l'analyse, l'iodomercurate cuivreux nous a donné des résultats s'accordant assez bien avec la formule $Hg(Cu^2)I^4$, correspondant à celle de l'iodomercurate de potassium en dissolution dans l'eau. L'analyse a été faite en décomposant l'iodure par une lame de zinc, précipitant la liqueur filtrée par l'azotate d'argent, et redissolvant les métaux dans l'acide nitrique; le mercure a été séparé du cuivre soit en le précipitant à l'état de calomel, soit en traitant les sulfures par l'acide azotique, qui ne dissout que le sulfure de cuivre. En outre, on a déterminé la quantité d'iodure mercureux restant après l'action de l'iodure de potassium à l'ébullition. La formule $HgCu^2I^4$ exige 45,56 °/o d'iodure cuivreux, et nous avons obtenu 46,4.

Ce qui nous porte encore à croire qu'il y a réellement combinaison, c'est que lorsqu'on traite cet iodure par l'ammoniaque, on obtient deux espèces de cristaux, renfermant l'une et l'autre du mercure et du cuivre. Lorsqu'on fait bouillir l'iodomercurate cuivreux avec de l'ammoniaque, on obtient une solution bleue et un liquide brun très-dense qui se prend en masse par un faible abaissement de température. La liqueur bleue filtrée laisse déposer par le refroidissement de longues aiguilles bleues qui sont un composé ammoniacal d'iodure mercurico-cuivrique; la formation d'un composé cuivrique s'explique facilement par la mise en liberté de mercure métallique qui reste mélangé à la masse fondue. Nous n'avons pas encore achevé l'étude de ce composé ammoniacal, étude rendue difficile par la présence presque constante des cristaux suivants.

La masse fondue, reprise par de l'eau bouillante légèrement ammoniacale, fournit des cristaux verts renfermant également du mercure et du cuivre, mais ce dernier à l'état de cuprosum. Ces cristaux verts paraissent être simplement un produit d'addition de l'ammoniaque à l'iodure mercurico-cuivreux. En effet, exposés à l'air ou traités par un acide, ils reproduisent l'iodure double rouge à froid, brun-noir à chaud, qui leur a donné naissance, et cela sans perdre d'iode. Les cristaux bleus, au contraire, qui se transforment aussi en iodure double par la dessiccation à chaud, perdent de l'iode, avant même d'avoir perdu toute leur ammoniaque.

Nous n'aurions point fait connaître ces résultats, encore trop incomplets, sans la publication de la note de M. Meusel mentionnée plus

haut. Nous les avons au surplus indiqués sommairement dans la séance du 4 février 1870 de la Société chimique, ainsi que le constate le procès-verbal.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les volumes atomiques des liquides et des corps simples, par M. Franck Wigglesworth FRANK (1).

L'auteur désigne par *volume de vapeur*, le rapport des poids de volumes égaux d'une substance à l'état liquide et gazeux. Pour pouvoir comparer les volumes de vapeur de différents corps, l'auteur réduit les poids à la température de 0°. Le rapport alors indique le nombre de volumes de vapeur formés par la transformation d'un volume de liquide à 0° en vapeur de la même température. En réalité, un petit nombre de corps seulement peuvent exister à l'état gazeux à la température de 0°, les volumes de vapeur sont donc souvent des volumes imaginaires.

Par la comparaison des volumes de vapeur des différents termes d'une série de corps homologues, l'auteur est arrivé aux résultats suivants : Les volumes de vapeur vont en décroissant à mesure qu'on monte dans la série; si l'on calcule les volumes de vapeur aux points d'ébullition, on trouve que le premier terme donne toujours un volume de vapeur plus grand que le second; le second un peu plus grand que le troisième, etc. D'après cela, il paraît que la diminution des volumes de vapeur n'est pas compensée par l'élévation des points d'ébullition.

Les différences qui existent entre les volumes de vapeur de deux termes consécutifs d'une série, diminuent si le nombre des atomes de carbone augmente.

(1) *Sillim. Amer. Journal* [2], t. XLVII, p. 180 et 308 (1869), et *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 292 et 308 (1869).

En général, dans une série de produits de substitution, le volume de vapeur est d'autant plus petit que le poids moléculaire est plus grand. Le chlorure d'arsenic possède un volume de vapeur inférieur à celui du fluorure; les volumes de vapeur des iodures ou des bromures sont plus petits que ceux des chlorures, etc.

Si deux combinaisons possèdent les mêmes volumes de vapeur, les volumes moléculaires sont aussi égaux; si le volume de vapeur augmente, le volume moléculaire diminue (1).

Les volumes de vapeur du bromure de bore et de l'acide acétique anhydre étant représentés par le même chiffre 238, il doit en être de même, d'après ce qu'on a vu plus haut, pour les volumes moléculaires; or, le volume moléculaire de l'anhydride acétique est 109.2; celui du bromure de bore est par conséquent aussi égal à 109.2; en retranchant de ce nombre le volume atomique des trois atomes de brome, on obtient pour volume atomique du bore 25.8. Le volume de vapeur du bortriéthyle est égal à celui de l'acide oenanthylique, et comme ce dernier possède le volume moléculaire 174, on peut admettre le même chiffre pour le bortriéthyle; en retranchant de là le volume moléculaire de $(C^2H^5)^3Bo$, celui du bore est 25.5.

C'est ainsi que l'auteur a déduit les volumes atomiques de plusieurs éléments, du volume de vapeur de leurs combinaisons. Les résultats diffèrent en général très-peu de ceux de M. Kopp. Voici les valeurs de quelques volumes atomiques que M. Kopp n'a pas déterminés : Sélénium = 23,4. Mercure = 15,6. Zinc = 23,4. Arsenic, Antimoine, Phosphore, Vanadium et Bismuth = 25,8. Silicium et Titane = 33. Etain = 41,8.

En comparant les volumes atomiques des éléments monatomiques, on trouve qu'ils sont sensiblement des multiples de celui de l'hydrogène. Les mêmes particularités se présentent pour les volumes atomiques des éléments diatomiques, triatomiques et tétratomiques, qui sont des multiples de ceux de l'oxygène, de l'azote et du carbone.

Dans un second mémoire, l'auteur démontre que des relations analogues existent entre les volumes atomiques des corps simples dans leurs combinaisons solides.

(1) Du reste, il est très-facile de formuler la relation de ces deux grandeurs. On arrive à l'équation :

$$V.A = \frac{28,87.\ 773,4\ d^0}{d_t} = 22328\ \frac{d}{d_t}$$

dans laquelle V est le volume de vapeur, A le volume atomique, d^0 la densité du liquide à 0° et d_t la densité au point d'ébullition. (*Réd.*)

Les volumes atomiques des métaux alcalins, du sodium (23,7), du potassium (45,1) et du rubidium (56,2) sont approximativement des multiples de celui du lithium (11,9).

Le tableau suivant indique les relations des différentes valeurs du volume atomique de l'oxygène, du soufre, du sélénium et du tellure :

O	2,6	5,2	7,8(1)	10,4	12,2(1)	—	—	—	—
S	—	—	—	10,7	—	15,6	—	22,6(1)	28,6(1)
Se	—	—	—	10,6	—	16,5	—	23,2(1)	—
Te	—	—	—	—	—	—	20,7	—	—

On remarque que tous les chiffres de ce tableau sont sensiblement des multiples du nombre 2,6. Les volumes atomiques du calcium (25,8), du baryum (34,2), du strontium (34,3) et du plomb (18,2) sont également des multiples de celui de l'oxygène (2,6).

Le volume atomique de l'azote dans les combinaisons solides (dans les nitrites) est 13; celui du phosphore rouge cristallin est 13,2; celui de l'arsenic cristallisé 13,1 et celui du vanadium (déduit de V^2O^3) 13,31. Le chiffre moyen (13,15) est à peu près la moitié du volume atomique des trois derniers corps dans leurs combinaisons liquides. Le volume atomique de l'antimoine est 18,1; celui du bismuth 21,43 et celui du bore 4,1. Le rapport des volumes atomiques de As, Sb et Bi est par conséquent = 3 : 4 : 5.

Le graphite possède le volume atomique 5,3; le silicium 11,2; le titane 11,2 et l'étain 16,4; ces chiffres sont dans le rapport 1 : 2 : 2 : 3 (pour les combinaisons liquides il est 1 : 3 : 3 : 4). Le volume atomique du zirconium est 21,7.

Les volumes atomiques des métaux Cr, Mn, Fe, Ni, Co, U, Cu sont sensiblement égaux; la valeur moyenne est 6,84; ceux du Mg, Cd et Hg (à l'état solide) le sont de même (valeur moyenne 13,6); celui du zinc est plus petit (9,1).

Les six métaux du groupe du platine possèdent le même volume atomique (9,15); le molybdène (11,2) et le tungstène (11,1), l'argent (10,2) et l'or (10,2) également.

Les volumes atomiques du glucinium (6,7), de l'aluminium (10,1 à 10,6), du thorium (30,4 à 30,9) et du cérium (16,7) paraissent être des multiples de celui du diamant (3,4).

Le volume atomique de l'iode est 25,6, soit les 2/3 du volume atomique de cette substance dans ses combinaisons liquides. Pour le brome et le fluor, l'auteur n'a pu obtenir des chiffres concordants.

(1) Valeurs du volume atomique dans les combinaisons liquides.

M. Kopp a calculé pour le chlore deux valeurs qui ne sont dans aucun rapport simple avec le volume atomique de cet élément dans ses composés liquides. L'hydrogène ne paraît pas avoir toujours le même volume atomique dans les corps solides.

Action de la lumière sur la combustion, par M. Charles TOMLINSON (1).

On trouve dans un vieux volume des *Annals of philosophy* quelques expériences de M. Kuver sur l'influence de la lumière sur la combustion. M. Kuver avait tiré de ses recherches la conclusion que les rayons solaires retardent la combustion proportionnellement à leur intensité, et qu'elle se fait plus vite dans les rayons rouges ou jaunes que dans les rayons plus réfrangibles du spectre.

Mais les expériences de M. Kuver ne sont ni assez sûres ni assez nombreuses pour qu'on puisse en tirer des conclusions si importantes; les expériences de cette nature sont très-délicates, à cause de plusieurs difficultés qu'on a à résoudre. En effet, les bougies qu'on emploie sont loin d'être identiques; leur composition est sujette à de certaines variations, et leurs mèches ne possèdent pas toujours le même nombre de fils, et ces fils ne sont pas également tordus. La température de l'enceinte dans laquelle on brûle les bougies et es courants d'air inévitables doivent avoir aussi une certaine influence sur la combustion.

Pour compenser l'effet de ces différentes causes perturbatrices, l'auteur a déterminé la perte de poids éprouvée, pendant quelques heures, par deux séries de bougies, dont l'une était placée dans un endroit obscur, tandis que la seconde était exposée à la lumière diffuse, ou, dans quelques expériences, aux rayons solaires. En calculant la quantité de matière brûlée en moyenne par une bougie en une heure, l'auteur a trouvé des chiffres presque égaux pour les deux séries; et tantôt c'était la bougie placée dans l'obscurité qui brûlait plus vite que celle placée dans la lumière; tantôt le cas contraire se présentait

D'après ces expériences, la lumière ne paraît ni accélérer, ni retarder la combustion.

(1) *Chemical News*, t. xx, p. 149. Septembre 1869.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur le phosgène, par MM. A. EMMERLING et B. LENGYEL (1).

Transformation de l'oxysulfure de carbone en phosgène. Le chlore n'agit pas à froid sur l'oxysulfure de carbone ; mais si l'on fait passer les deux gaz secs à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge, on obtient un mélange de CO ,$COCl^2$ et SCl^2, en même temps que du chlore et de l'oxysulfure inattaqué. Les gaz, débarrassés des produits liquides, furent analysés. Ils renfermaient de 12 à 16,9 p. $^0/_0$ de phosgène dans les opérations faites au rouge ; au-dessous du rouge, il n'y en avait que 2,1 p. $^0/_0$. En faisant passer l'oxysulfure sur du chlorure cuivrique fondu, on obtint un mélange gazeux renfermant 7 p. $^0/_0$ de gaz phosgène. Le perchlorure d'antimoine provoque déjà à froid la formation de ce gaz ; le chlorure bouillant en produit beaucoup plus, car le gaz renferme 21,2 de phosgène et 78,8 de COS.

Préparation du phosgène par le chloroforme. Le chloroforme se décompose facilement sous l'influence du chromate de potasse et de l'acide sulfurique, en produisant du phosgène :

$$2CHCl^3 + 3O = 2COCl^2 + H^2O + Cl^2.$$

En employant 40 parties d'acide sulfurique concentré, 5 parties de bichromate et 2 parties de chloroforme, le gaz qui se dégage à la température du bain-marie est exempt d'oxygène ; pour le débarrasser du chlore, on lui fait traverser un tube renfermant de l'antimoine métallique ; il ne renferme alors plus qu'un peu d'acide carbonique (environ 10 p. $^0/_0$) et de la vapeur de chloroforme ; le rendement est les 2/3 de la quantité théorique.

Phosgene liquide. Le phosgène obtenu dans cette réaction ayant été dirigé à travers un tube en U refroidi par de la glace, pour condenser la vapeur de chloroforme, on obtint une quantité notable d'un liquide mobile, très-volatil. C'est du phosgène liquéfié qu'il est facile de séparer, par distillation, du chloroforme qui y est mélangé. Versé dans l'eau, il tombe au fond en gouttes oléagineuses qui se décomposent avec dégagement d'acide carbonique.

On peut également obtenir de grandes quantités de phosgène li-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 546.

quide, en suivant le procédé habituel pour la préparation de ce gaz, c'est-à-dire l'action du chlore sur l'oxyde de carbone au soleil. Par un temps clair, les auteurs ont pu obtenir en un jour 125 grammes de produit liquéfié; le chlore en excès était retenu par de l'antimoine métallique.

Le phosgène liquide bout vers + 8°.

Sur la combinaison de l'hydrogène avec le soufre, par MM. MERZ et WEITH (1).

C'est une erreur de croire que l'hydrogène ne se combine pas directement au soufre. Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sur du soufre bouillant, il se produit de l'hydrogène sulfuré en abondance, ce qu'on constate aisément en faisant passer le gaz dans des solutions métalliques, de cuivre ou de plomb, par exemple.

Le soufre agit sur l'aniline bouillante, avec dégagement d'hydrogène sulfuré et formation d'une base sulfurée non encore étudiée.

D'autres composés organiques sont attaqués dans les mêmes circonstances; telles sont l'acétanilide, la glycérine, la naphtaline, etc.

Constitution de l'acide hyposulfureux, par M. SCHORLEMMER (2).

M. Dupré (3) a émis l'hypothèse que l'acide hyposulfureux présente une constitution analogue à celle de l'acide formique et qu'il représente ce dernier, dans lequel le carbone est remplacé par du soufre. M. Odling a récemment émis des vues analogues en représentant les relations de l'acide hyposulfureux avec les acides sulfureux et sulfurique par les formules :

$$SO^2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.; \qquad SO^2\left\{\begin{matrix}HO\\H\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad SO^2\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. \quad (4).$$

L'auteur fait remarquer que cette manière de voir n'est pas fondée, car M. Pape a démontré, contre l'assertion de Rose, qu'il existe des

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 341.

(2) *Journal of the Chemical Society*, t. VII, p. 254.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 58.

(4) Ces formules représentent les relations entre les acides sulfureux et sulfurique et l'acide découvert par M. Schutzenberger et désigné sous le nom d'acide hydrosulfureux, que M. Schutzenberger représente par la formule SOH.HO. Ce dernier présente une grande analogie avec l'acide hypophosphoreux. Si nous ne craignions la confusion, nous proposerions le nom d'acide hyposulfureux pour le nouvel acide SOH.HO ou $SO^2.H^2$, en admettant définitivement le nom d'acide thiosulfurique pour l'acide $S^2O^3H^2$ ou $SO^2\left\{\begin{matrix}HS\\HO\end{matrix}\right.$. E. W.

hyposulfites anhydres : ainsi les sels de sodium, de potassium, de baryum et de plomb, desséchés à 215°, renferment :

$$S^2O^3Na^2 \quad S^2O^3K^2 \quad S^2O^3Ba \quad S^2O^3.Pb.$$

En outre, le dédoublement de l'acide hyposulfureux en soufre et acide sulfureux montre suffisamment qu'il faut maintenir les relations exprimées par les formules :

$$SO^2\begin{cases}H\\HO\end{cases}; \qquad SO^2\begin{cases}HS\\HO\end{cases} \quad \text{et} \quad SO^2\begin{cases}HO\\HO\end{cases}.$$

Sur la monochlorhydrine sulfurique, par M. St. WILLIAMS (1)

Si dans la préparation de cette chlorhydrine SO^2HOCl on emploie un excès d'acide sulfurique, on n'en obtient que peu. Si les proportions ont été bien prises, dès que le chlorure a distillé, il passe de l'anhydride sulfurique, puis, à une température plus élevée, des cristaux tabulaires brun foncé qui se condensent dans le col de la cornue et qui constituent sans doute un hydrate sulfurique défini ; enfin il distille de l'acide sulfurique et il reste de l'acide métaphosphorique comme résidu. Le meilleur rendement en chlorure résulte de l'action de 3 mol. d'acide sulfurique sur 1 de perchlorure de phosphore :

$$3H^2SO^4 + PCl^5 = 2HCl + HPO^3 + 3HClSO^3.$$

En présence d'un excès d'acide sulfurique, une partie du chlorure est décomposée avec formation d'acide sulfurique fumant :

$$HClSO^3 + H^2SO^4 = 2HCl + H^2SO^4SO^3.$$

La densité de vapeur de la monochlorhydrine sulfurique, prise à 216°, a été trouvée égale à 32,857 (correspondant à 3 vol. 1/2), ce qui semblerait prouver que sa vapeur se dissocie.

Sur l'affinité de l'acide sulfurique pour les oxydes de l'azote, par M. C. A. WINKLER (2).

L'auteur arrive aux conclusions suivantes : 1° Le bioxyde d'azote n'est pas absorbé par l'acide sulfurique ; 2° la combinaison de l'acide sulfurique avec l'acide azoteux a lieu avec élévation de température ; cette combinaison est détruite par l'eau ; elle constitue les cristaux des chambres de plomb ; 3° le bioxyde d'azote et l'oxygène, en présence de l'acide sulfurique, ne forment pas, comme dans les circonstances

(1) *Journal of Chemical Society* [2], t. VII, p. 394.

(2) *Wittstein's Vierteljahresschrift*, t. XVIII. — *Zeitschrift für Chemie* t. V, p. 715.

habituelles, du peroxyde d'azote, mais de l'anhydride azoteux, même en présence d'un excès d'oxygène; 4° le peroxyde d'azote (acide hypoazotique) se combine à l'acide sulfurique, mais d'une manière très-instable; cette combinaison est détruite par la chaleur, soit avec mise en liberté de peroxyde d'azote, soit avec formation d'oxygène et d'acide azoteux qui reste uni à l'acide sulfurique, suivant la concentration de cet acide; 5° les acides sulfurique et azotique ne paraissent former que des mélanges; 6° les acides azoteux et sulfureux, en présence de l'humidité, produisent, par leur contact, de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote; 7° le peroxyde d'azote, au contact de l'acide sulfureux humide, donne des cristaux d'acide sulfurique nitrosé.

Condensation de l'hydrogène naissant dans le nikel, par M. RAOULT (1).

Le nickel métallique du commerce est en petits cubes très-poreux. Ce métal, employé comme électrode négative dans un voltamètre à eau, condense en 12 heures au moins 165 fois son volume d'hydrogène; si on le retire du circuit et qu'on le plonge sous l'eau, on recueille en deux ou trois jours la totalité de l'hydrogène absorbé.

Le même échantillon peut servir à plusieurs expériences successives et la faculté de condensation semble augmenter; mais au bout de quatre à cinq expériences, le métal est devenu assez friable pour tomber en poussière au fond des vases.

Le nickel compacte n'est pas doué de la propriété d'absorber l'hydrogène; mais si, dans un voltamètre à eau, le nickel compacte a été polarisé par l'hydrogène, il conserve cette polarisation longtemps après que le courant a cessé et beaucoup plus longtemps que les autres métaux, le palladium excepté.

La mousse de platine et le charbon ne dégagent pas d'hydrogène après la rupture du circuit lorsqu'on les a fait servir d'électrode négative dans un voltamètre à eau.

Sur les alliages d'ammonium et sur la constatation de l'hydrogène naissant, par M. Alb. GALLATIN (2).

Si l'on peut prouver que l'hydrogène qui se dégage en même temps que l'ammoniaque dans la décomposition de l'amalgame d'ammonium se trouve à l'état naissant, l'existence de l'ammonium dans ce composé

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 826.
(2) *Philosophical Magazine*, 4e sér., t. XXXVIII, p. 57.

sera démontrée. L'auteur regarde comme un caractère de l'hydrogène naissant de s'unir au phosphore pour former de l'hydrogène phosphoré; ce gaz se produit, par exemple, lorsqu'on met du sodium et du phosphore en contact avec de l'eau. Cela a lieu également lorsqu'on met de l'amalgame d'ammonium en contact avec des fragments de phosphore ; il se forme des bulles d'hydrogène phosphoré non inflammable. L'hydrogène qui se dégage doit donc être à l'état naissant.

L'auteur a obtenu un ammoniure de bismuth en versant un filet d'eau sur un alliage de sodium et de bismuth préparé directement et recouvert de sel ammoniac; le métal se gonfle, devient pâteux et poreux, puis se concrète ; en même temps, il se dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène. Si l'on dessèche ensuite l'alliage, il fait entendre pendant plusieurs jours un crépitement dû au dégagement de l'ammonium.

Sous l'eau, cet alliage dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène; placé dans une solution de cuivre, il déplace ce métal, propriété qui n'est pas due au bismuth, mais que possède également le bismuthure de sodium. L'alliage, desséché dans le vide sec, dégage 27 fois son volume de gaz lorsqu'on le chauffe dans le vide. Ce gaz est composé d'hydrogène et d'azote.

Procédé pour préparer l'azote, par M. F. C. CALVERT (1).

Cette méthode consiste à mélanger une solution d'hypochlorite de chaux avec du sulfate d'ammoniaque.

Dans une expérience, on a employé 200 centimètres cubes d'une solution d'hypochlorite de chaux, contenant 5,14 d'acide hypochloreux, à laquelle on a ajouté 1,146 de sulfate d'ammoniaque desséché à 220°. Le gaz azote se dégage à froid, il faut chauffer légèrement vers la fin de l'opération. Le mélange précédent a donné 192 centimètres cubes d'azote : la quantité théorique est de 194 centimètres cubes.

Sur quelques réactions des hydrogènes phosphoré, antimonié et silicé, par M. R. MAHN (2).

Hydrogène phosphoré. Ce corps réagit sur le chlorure de phosphore, comme l'a déjà indiqué H. Rose. Avec le perchlorure d'antimoine il y a élévation de température, aussi faut-il refroidir ; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme du pentachlorure de phosphore et

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 706.
(2) *Jena'sche Zeitschrift*, t. V, p. 158. — *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 729.

du trichlorure d'antimoine qui reste dissous dans l'excès de perchlorure :

$$PH^3 + 4SbCl^5 = 4SbCl^3 + PCl^5 + 3HCl.$$

Il y a en même temps un peu de phosphore mis en liberté, par suite d'une réaction secondaire. L'auteur n'a pas pu obtenir la combinaison de perchlorure d'antimoine et d'hydrogène phosphoré décrite par H. Rose.

L'hydrogène phosphoré dirigé à travers du trichlorure d'antimoine maintenu fondu donne un précipité noir pulvérulent qui, lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau, renferme du phosphore et de l'antimoine, ainsi que du chlore que les lavages n'enlèvent pas.

L'hydrogène phosphoré forme avec le tétrachlorure d'étain un composé jaune-rouge qu'on débarrasse de chlorure stannique en excès par distillation dans un courant d'acide carbonique, et qui renferme $Sn^3Cl^6P^2$.

Hydrogène antimonié. L'auteur l'a préparé par l'action de l'acide sulfurique étendu sur un alliage de 1 partie d'antimoine et de 6 parties de zinc, et l'a desséché par du chlorure de calcium. Il décompose le trichlorure d'antimoine en donnant HCl et de l'antimoine libre. Il ne réagit pas sur le trichlorure de phosphore, ni sur le tétrachlorure d'étain. Avec le pentachlorure de phosphore, il donne du trichlorure de phosphore, du trichlorure d'antimoine et de l'acide chlorhydrique.

Hydrogène silicé. Il réagit à peine sur le trichlorure de phosphore; si l'on ajoute de l'eau au produit, il se sépare de l'oxyde de silicium. Avec le pentachlorure de phosphore, on observe la même réaction; il se forme sans doute du protochlorure de silicium; une partie de pentachlorure de phosphore se transforme en trichlorure.

Avec le perchlorure d'antimoine, la réaction est plus marquée; il se rme du trichlorure d'antimoine et du protochlorure de silicium qu'on reconnaît à la production d'oxyde de silicium par l'addition d'eau. Même réaction avec le tétrachlorure d'étain.

L'iode réagit sur l'hydrogène silicé en donnant $SiHI^3$ et SiI^4. Avec le protochlorure d'iode, la réaction est très-faible, il se forme un peu de protochlorure de silicium.

Avec le brome, il se forme un bromure de silicium solide qui renferme Si^2Br^5 (ou Si^2HBr^5) et un bromure liquide $SiBr^4$ (?). On enlève l'excès de brome par une distillation dans un courant d'acide carbonique; le bromure liquide ne se sépare que difficilement d'une ma-

nière complète du bromure solide. Ce dernier fond à 89° et cristallise par le refroidissement en longues aiguilles incolores; il distille inaltéré, à l'abri du l'air, vers 230°; il fume à l'air avec dégagement d'acide bromhydrique. L'eau le décompose en séparant un corps blanc amorphe qui, traité par le gaz ammoniac, se transforme en silice, en dégageant de l'hydrogène. Ce bromure solide se sublime lentement à 100° dans un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène en belles aiguilles blanches. Chauffé à l'air, il fond, puis s'enflamme en émettant des vapeurs blanches, mais sans qu'il se sépare du brome ou du silicium.

Recherches sur les bases de la cérite, par M. H. ZSCHIESCHE (1).

L'auteur a opéré sur 1/4 de quintal de cérite de Suède, qu'il a attaquée d'après la méthode de M. Marignac. Pour arriver à séparer le cérium, le lanthane et le didyme, il faut que le premier se trouve à l'état d'oxyde céroso-cérique. De tous les moyens pour arriver à ce but, celui qui présente le plus de netteté consiste à traiter le mélange des sels de ces métaux par de l'acide azotique et du bioxyde de plomb. Ce moyen a été indiqué par M. Gibbs.

On fait bouillir les sulfates, tels que les fournit le procédé d'extraction de M. Marignac, avec de l'acide azotique concentré et assez de minium pour que tout l'acide sulfurique puisse être fixé par le plomb. La liqueur se colore en orange, il se précipite du sulfate de plomb, tandis qu'il se dissout de l'azotate céroso-cérique et de l'azotate de plomb, ainsi qu'une certaine quantité de sulfate de plomb. Après quelque temps on laisse déposer, on ajoute un peu d'acide sulfurique pour précipiter l'azotate de plomb, on décante, on lave le dépôt avec de l'acide azotique étendu, et on évapore d'abord à feu nu, puis au bain marie, à consistance sirupeuse. Ce résidu sirupeux est alors versé dans une grande quantité d'eau; il se sépare de l'azotate basique de cérium, tandis qu'une petite quantité de ce métal reste dissous avec le lanthane et le didyme. Le précipité d'azotate basique, lavé très-longtemps, sert à la préparation des sels de cérium purs. La solution contenant les autres azotates est évaporée à sec, le résidu redissous dans l'eau et précipité par l'acide oxalique. Les oxalates fournissent par la calcination un mélange d'oxyde pauvre en cérium, qu'on reprend par de l'acide azotique très-étendu qui laisse de l'oxyde céroso-cérique (rete-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 65 (1869, n° 10).

nant un peu de didyme), tandis que les oxydes de lanthane et de didyme se dissolvent.

La séparation de ces oxydes peut se faire par l'acide oxalique. Lorsqu'on précipite leur solution par l'acide oxalique, il arrive un moment où la liqueur surnageante ne donne plus les raies du didyme et où pourtant elle fournit encore un précipité; celui-ci, recueilli à part, était moins coloré que le premier; mais, redissous dans l'acide azotique, il indiquait encore au spectroscope la présence du didyme; l'opération fut donc répétée plusieurs fois, jusqu'à ce que ce fait ne se produisît plus. On peut, en suivant cette marche, obtenir des sels de cérium et de lanthane purs, mais il n'existe pas de garantie de pureté pour le sel de didyme. L'auteur a regardé comme de l'oxyde de didyme pur celui qui provenait de la calcination des premières parties précipitées par l'acide oxalique et soumis à une nouvelle précipitation partielle par ce réactif.

Combinaisons de lanthane. L'oxyde de lanthane obtenu par calcination de l'oxalate au rouge vif forme une poudre rougeâtre, attirant l'acide carbonique et devenant alors blanc. Ses sels sont incolores. L'auteur n'admet pas, avec raison, l'existence d'un peroxyde $La^{62}O^{63}$ décrit par Hermann. Le sulfate a servi pour la détermination de l'équivalent du lanthane. L'auteur a obtenu le chlorure de lanthane en cristaux volumineux et incolores, non déliquescents, ce qui distingue ce sel du chlorure de didyme. Il renferme $LaCl + 5HO$. Hermann, qui le décrit à tort comme déliquescent, lui assigne 4HO.

Combinaisons de didyme. L'oxalate, obtenu comme on l'a vu plus haut, forme une poudre cristalline rose. Il se redissout dans les acides chlorhydrique ou azotique, mais moins facilement que les oxalates de lanthane et de cérium. L'oxyde qui résulte de sa calcination est gris cendré pâle; il se dissout dans l'acide azotique avec élévation de température.

Sulfate. MM. Hermann, Marignac, Rammelsberg admettent pour ce sel la formule $(DiSO^4)^3 + 8HO$, soit 2,66 atomes d'eau pour 1 de sulfate anhydre; l'auteur a trouvé pour le nombre d'atomes d'eau 3,14; l'assertion des premiers chimistes n'est donc pas fondée, car il existe plusieurs sulfates. L'équivalent trouvé par l'auteur pour le didyme, déduit de la composition du sulfate anhydre, est 46,585, $O = 8$, $H = 1$, etc. (M. Marignac avait trouvé 48, et Hermann 47,5.) Le *chlorure* cristallise bien; ses cristaux, desséchés dans le vide, renferment 5HO (4HO d'après Hermann). *Azotate.* Cristaux déliquescents renfermant 4HO, dont deux se dégagent à 130° et les autres à 170°.

Combinaisons de cérium. L'oxyde qui résulte de la calcination de l'oxalate de cérium a, comme on sait, pour composition Ce^3O^4. Quand on dissout cet oxyde dans l'acide sulfurique concentré et qu'on dissout le produit dans l'eau, on obtient par évaporation des prismes volumineux rouges, puis des aiguilles jaunes. D'après Rammelsberg, le premier de ces sels renferme

$$3CeOSO^3 + Ce^2O^3(SO^3)^3 + 18HO,$$

et le second $CeOSO^3Ce^2O^3.SO^3 + 8HO$;

d'après Hermann, le sel rouge est :

$$2(CeO)^2(SO^3)^3 + Ce^2O^3(SO^3)^3 + 27HO,$$

et le sel jaune : $2(CeO)^2(SO^3)^3 + 3Ce^2O^3.SO^3 + 42HO$.

Ces sels renferment moins de sesquioxyde que l'oxyde $Ce^3O^4 = CeO.Ce^2O^3$ employé ; cela tient à ce que dernier perd facilement de l'oxygène; l'élévation de température qui se produit lorsqu'on le dissout dans l'acide sulfurique concentré suffit pour en réduire une partie. D'après l'auteur, le sel jaune renferme

$$(CeO)^5(SO^3)^6 + Ce^2O^3.SO^3 + 27HO$$

ou $5CeOSO^3 + Ce^2O^3.2SO^3 + 27HO$,

qui dispense d'admettre l'existence d'un sulfate céreux acide. Nous ne pouvons suivre l'auteur dans la discussion détaillée des formules de ces sulfates. Il est possible aussi que l'oxyde céroso-cérique Ce^3O^4 ne renferme pas $CeO.Ce^2O^3$, mais $(CeO)^2.CeO^2$; en effet, l'existence du sesquioxyde de cérium n'est pas démontrée.

Nitrates doubles des bases de la cérite. On sait qu'il existe des nitrates doubles de ces bases avec le nitrate de magnésie :

$$RO.AzO^5 + MgOAzO^5 + 8HO \quad \text{(Th. Lang).}$$

Les oxydes de zinc, de manganèse, de cobalt et de nickel se comportent comme la magnésie, en donnant des sels isomorphes cristallisant avec une grande facilité. L'oxyde céroso-cérique lui-même, d'après Holzmann, donne avec la magnésie, etc., de semblables sels doubles, dont le sel nickeleux, par exemple, renferme :

$$2NiO.CeO(AzO^5)^3 + Ce^2O^3(AzO^5)^3 + NiOHO + 24HO.$$

L'auteur a soumis ce sel à de nouvelles recherches; il l'a obtenu, comme Holzmann, en mélangeant du nitrate céroso-cérique et du nitrate de nickel; il se sépare une poudre foncée (peroxyde de nickel ?); la liqueur filtrée laisse déposer, par l'évaporation, du nitrate céroso-cérique basique, puis des cristaux de deux espèces qu'on peut séparer

par une nouvelle cristallisation; les uns forment des aiguilles jaune-vert, les autres sont bleu-vert. Ces deux sels renferment tout le cérium à l'état d'oxyde céreux et constituent, avec de petites différences dans les analyses, le nitrate céroso-nickeleux $CeO.AzO^5 + NiO.AzO^5 + 8HO$; le sel de Holzmann ne paraît donc pas exister; du reste, les analyses de ce chimiste s'accordent très-bien avec la dernière formule. Quant au nitrate céroso-cérique magnésien de Holzmann, il constitue, d'après l'auteur, un mélange du sel $CeOAzO^5 + MgOAzO^5 + 8HO$ (80 9 p. %); et de nitrate céroso-cérique (19,1 p. %). Le sel zincique correspondant constitue aussi un semblable mélange, à peu près dans les mêmes proportions.

Le *nitrate céroso-cobalteux* forme de belles tables rouge grenat, exemptes d'oxyde cérique.

Le *nitrate céroso-manganeux* forme de grands cristaux

$$MnOAzO^5 + CeOAzO^5 + 8HO;$$

on l'obtient en ajoutant du nitrate manganeux au nitrate céroso-cérique : il se forme un dépôt de peroxyde de manganèse.

Le *nitrate céroso-ferreux* s'obtient très-difficilement.

Sulfate céroso-thalleux (1). On a mélangé deux solutions moyennement concentrées de sulfate de thallium et d'un excès de sulfate de cérium, et on a chauffé doucement; il se sépare bientôt des croûtes grenues et cristallines. Ce sel renfermait $TlO.SO^3 + 3CeOSO^3 + 2HO$; il contenait en outre 1 p. % d'eau hygrométrique. Si l'on mélange les sulfates à froid, en solutions saturées, il se sépare une poudre cristalline qui renferme $TlOSO^3 + CeOSO^3$ ($+ {}^1/_2HO$?).

On obtient de même un *sulfate double de thallium et de didyme cristallisé*, $2(DiOSO^3 + TlOSO^3) + HO$.

Préparation du strontium, par M. BENO FRANZ (2).

L'auteur prépare le strontium en chauffant au rouge naissant son amalgame dans un courant d'hydrogène bien sec. Il opère dans un creuset en fer. Le strontium se trouve à la fin de l'opération à l'état d'une masse fondue, facile à sortir du creuset. Si l'on opère à une température trop basse, le strontium retient du mercure. Pour obtenir l'amalgame de strontium, on chauffe à 90° de l'amalgame de sodium (250gr. de sodium par kilogr. de mercure) avec une solution concentrée

(1) Ce sel a été obtenu par M. Delafontaine dans des recherches encore inédites. (*Dictionnaire de Chimie* de M. Wurtz, t. I, p. 797.)

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 253, 1869, n° 12.

de chlorure de strontium, on lave rapidement et l'on sèche bien, par expression dans du papier. Cet amalgame est beaucoup plus altérable à l'air que ceux de baryum ou de sodium.

Le strontium est un métal jaunâtre facile à réduire en lames minces. Il s'oxyde rapidement à l'air; c'est ce que l'on remarque facilement quand on en tient un fragment dans la main, car il ne tarde pas à s'échauffer beaucoup. Il brûle avec une vive lumière en lançant des étincelles. Il fond au rouge naissant et ne se volatilise pas au rouge vif. Sa densité est égale à 2,4.

Amalgame d'argent cristallisé artificiellement, par M. Ernest DUMAS (1).

En filtrant à la peau de chamois du mercure qui avait servi au lavage des cendres argentifères, l'auteur a obtenu de beaux cristaux dont la formule se rapproche de celle de l'amalgame $AgHg^3$.

Sur l'iodobromure de mercure, par M. A. OPPENHEIM (2).

Lorsqu'on traite les iodures alcooliques par du chlorure de mercure, il y a formation d'iodure mercurique et le chlore prend la place de l'iode; si l'on remplace le chlorure mercurique par le bromure, dans les mêmes conditions, il ne paraît pas se produire de réaction; seulement, si l'on opère en présence d'acétone, qui dissout le bromure mercurique, on obtient de beaux cristaux jaunes, isomorphes avec le bromure mercurique et l'iodure jaune, et renfermant HgBrI, quel que soit l'excès de bromure employé. Son point de fusion, situé à 229°, est intermédiaire entre ceux du bibromure (222 à 223°) et de l'iodure (238°).

L'existence de cette combinaison milite en faveur du poids atomique 200, adopté pour le mercure.

On l'obtient en faisant cristalliser ensemble, dans l'éther ou l'acétone, du bibromure et du biiodure de mercure, ou bien en ajoutant de l'iode à une solution de bibromure dans l'acétone. Dans les conditions analogues, l'auteur n'a pas obtenu de combinaisons iodomercuriques mixtes avec le chlore et avec le cyanogène.

L'auteur ajoute que c'est entre 148 et 154°, suivant les dimensions des tubes dans lesquels on opère, que se fait la transformation de l'iodure mercurique rouge en iodure jaune.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 759.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 571 (1869), n° 17.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le chlorure de méthyle chloré, par M. W. H. PERKIN (1).

L'auteur a préparé ce corps, déjà obtenu par M. Regnault, en faisant agir le chlore au soleil sur du chlorure de méthyle maintenu en excès. Le produit, lavé à l'eau, fut absorbé par de l'acide acétique cristallisable, ce qui vaut mieux que de condenser le gaz. La solution acétique fut alors chauffée vers 100-105°, et le produit distillé lavé à l'eau; on obtint ainsi un produit oléagineux qui fut séché et distillé. Il commençait à bouillir à 30° et la moitié passait entre 40 et 50°. Par plusieurs rectifications, on obtient un liquide bouillant de 40 à 42° et renfermant CH^2Cl^2; les produits supérieurs étaient composés de chloroforme et de chlorure de carbone. Le chlorure de méthyle chloré ainsi obtenu paraît tout à fait identique avec le chlorure de méthylène obtenu par d'autres moyens.

Transformation de l'urée en acide carbamique, par M. J. BUNTE (2).

Lorsqu'on chauffe à 120°, dans des tubes scellés, du nitrate d'urée avec de l'alcool, on obtient du nitrate d'ammoniaque et de l'uréthane (carbamate d'éthyle): $COAz^2H^4 + C^2H^5.HO = CO(AzH^2)C^2H^5O + AzH^3$.

L'auteur discute cette réaction au point de vue de différentes hypothèses admises sur la constitution de l'urée.

Sur l'éthylène-chlorure ferreux, par M. KACHLER (3).

Les cristaux de ce composé renferment $C^2H^4Fe^2Cl^2 + 2H^2O$ (et non $C^2H^4FeCl^2$, comme cela a été indiqué par erreur); aussi, si l'on emploie de l'éther anhydre, ne se forment-ils pas. Ce corps paraît résulter de la réaction

$$2(C^2H^5)^2O + 2Fe^2Cl^3 = 3C^2H^4.Fe^2Cl^2 + 2C^2H^5.HO + 2Cl.$$

L'auteur se propose de tenter la même réaction avec le chlorure d'aluminium.

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. VII, p. 260.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 181. Août 1869.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 510 (1869, n° 15). — Voir aussi *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 257 (1869).

Recherches sur la nature des produits de la fermentation de la glycérine par les microzymas, par M. A. BÉCHAMP (1).

L'auteur a employé un mélange de glycérine purifiée, de craie de Sens, de viande de mouton hachée, et d'eau.

Ce mélange, placé dans une étuve tenue vers 35 à 40°, y a été maintenu huit mois.

Il se dégage un mélange d'acide carbonique, d'hydrogène et d'azote. 450 grammes de glycérine transformée ont formé :

Alcool absolu mêlé d'alcools supérieurs	148	grammes.
Acide acétique	8	
— distillant de 138 à 144°	32	
— — 158 à 165°	53	
— — 175 à 182°	21	
— — 200 à 220°	18	

Sur les produits de condensation des aldéhydes valérique et œnanthylique, par M. A. BORODINE (2).

Quand on chauffe ces aldéhydes en tubes scellés, à 240°, elles ne se résinifient pas; il se sépare de l'eau et il n'y a pas de dégagement de gaz quand on ouvre les tubes. L'aldéhyde valérique fournit un liquide oléagineux qu'on peut fractionner par la distillation en deux portions passant, l'une de 195 à 200°, l'autre au delà de 200°. La première portion constitue un produit de condensation de 2 molécules d'aldéhyde avec élimination de 1 mol. d'eau; la seconde portion paraît être un polymère de la première. (Voir la note de M. Riban, *Bull. Soc. chim.*, XIII, 24 janvier 1870.)

Sur l'action du sodium sur l'éther valérianique, par M. A. WANKLYN (3).

Le sodium se dissout, sans dégager d'hydrogène, dans l'éther valérianique étendu d'éther ordinaire. En ajoutant de l'eau au produit de la réaction, on obtient deux couches; une dissolution de soude forme la couche inférieure. La couche supérieure laisse passer à la distillation d'abord de l'éther et ensuite un liquide bouillant de 150 à 200°.

Par une série de distillations fractionnées on sépare ce dernier en deux portions; la première, qui distille entre 130 et 140°, est de l'éther valérique non altéré, et la seconde, bouillant vers 215°, possède une

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 669.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 552. (1869, n° 16).
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CI, p. 21. 1869.

composition exprimée par la formule $C^5H^{10}O$; c'est un polymère du valéral. La potasse alcoolique est sans action sur ce corps, tandis que le valérate d'amyle, qui possède la même composition, se saponifie facilement.

Au lieu de séparer, par distillation fractionnée, les deux produits de la réaction du sodium sur l'éther valérique, on peut traiter le mélange par une solution de potasse dans l'alcool; le valérianate d'éthyle se décompose seul.

Le polyvaléral $n(C^5H^{10}O)$ constitue un liquide oléagineux, jaune, d'une densité de 0,98; il a pris naissance en vertu des équations suivantes :

$$Na^2 + 2\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O = \underbrace{\left.\begin{matrix}Na\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\Na\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}_{\text{Produit solide.}}$$

$$n\left[\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\Na\end{matrix}\right\}\right] + nH^2O = n.(C^5H^{10}O) + nNaHO.$$

Sur la transformation du diamylène en essence de térébenthine,
par **MM. A. BAUER** et **E. VERSON** (1).

En traitant le chlorure de diamylène chloré $C^{10}H^{19}Cl.Cl^2$ par la potasse, M. Bauer avait obtenu du rutylène chloré $C^{10}H^{17}Cl$ (2), qui, soumis à l'action prolongée de la potasse alcoolique, se transforme en un carbure $C^{10}H^{16}$. Les auteurs ont préparé une plus grande quantité de ce carbure et ils l'ont comparé à l'essence de térébenthine naturelle.

Le corps $C^{10}H^{16}$ constitue un liquide incolore, d'une odeur très-prononcée d'essence de térébenthine; il brûle avec une flamme fuligineuse et bout de 156 à 160°. Le brome réagit très-violemment sur cette substance, en dégageant d'abondantes vapeurs bromhydriques; la réaction ne peut pas être modérée, même à — 17°. L'iode réagit comme le brome, seulement avec moins d'énergie. L'acide nitrique oxyde le carbure d'hydrogène; l'acide sulfurique le dissout avec une coloration brune; l'acide chlorhydrique se combine avec lui, en le colorant en brun. Le produit de cette réaction, lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium et soumis à la distillation fractionnée, a fourni un liquide bouillant vers 180°, de la formule $(C^{10}H^{16})^2HCl$.

Les auteurs n'ont pas encore réussi à combiner leur hydrogène carboné avec de l'eau.

Le corps $C^{10}H^{16}$ paraît être identique avec le térébène (3).

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 402.

(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. VIII, p. 341. 1867.

(3) Les auteurs ont observé que le diamylène, le rutylène et l'oxyde de diamylène altèrent radicalement l'oxygène de l'air.

Sur les positions relatives des groupes substitués à l'hydrogène de la benzine, par M. V. de RICHTER (1).

L'acide chlorobenzoïque, qui se forme par l'action du chlore sur l'acide benzoïque, appartient à la série ortho (1,2), car il ne fournit, sous l'influence de la potasse, que de l'acide orthoxybenzoïque.

L'auteur a soumis l'acide bromobenzoïque, préparé en chauffant l'acide benzoïque avec de l'eau et du brome de 130 à 140°, à l'action de la potasse en fusion. La masse fondue a été dissoute dans l'eau sursaturée d'acide chlorhydrique, et la solution a été épuisée à l'éther. Après la distillation de ce dernier, il restait un résidu qui donnait, avec le perchlorure de fer, la réaction violette de l'acide salicylique. Ce résidu a été bouilli avec de l'eau de chaux en excès; il s'est formé un précipité de salicylate de calcium basique, tandis que la solution renfermait de l'oxybenzoate de calcium. L'acide salicylique séparé du calcium-salicylate de calcium cristallisait en longues aiguilles fusibles à 157°; la solution aqueuse fournissait de l'acide oxybenzoïque sublimable en fines aiguilles; le point de fusion était situé à 198°.

Acide bromobenzoïque préparé en partant de l'acide orthonitrobenzoïque. L'acide orthonitrobenzoïque a été transformé en acide amido- et ensuite en diazoamido-benzoïque, lequel, bouilli avec de l'acide bromhydrique concentré, a fourni un acide bromobenzoïque fusible à 153°; cet acide est donc identique à l'acide qui prend naissance par l'action du brome sur l'acide benzoïque; ce dernier appartient donc aux combinaisons *ortho*.

Acide métabromobenzoïque. Comme l'auteur a obtenu, par la fusion de l'acide bromobenzoïque brut avec de la potasse, un mélange d'acide salicylique et d'acide oxybenzoïque, l'acide bromobenzoïque est probablement un mélange d'acides isomères. Quand on traite l'acide brut par une quantité d'eau chaude insuffisante pour sa dissolution, on dissout un acide, qui se précipite de la liqueur pendant le refroidissement sous forme de flocons blancs, fusibles à 90° et sublimables à 89°. Cette substance a donné 40,2 p. °/₀ de brome (la formule $C^7H^5BrO^2$ en exige 39,9 p. °/₀). Si l'acide bromobenzoïque brut renferme de l'acide benzoïque, ce dernier se trouve mélangé à l'acide fusible à 90°; mais sa présence est très-facile à reconnaître par la sublimation de l'acide déposé; l'acide benzoïque se sublime d'abord sous forme d'aiguilles aplaties, brillantes, tandis que l'acide bromobenzoïque se sublime

(1) *Zeischrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 456 (1869).

après, en flocons formés de petites aiguilles. Le sel de baryte de cet acide, que l'auteur nomme acide métabromobenzoïque, cristallise en mamelons et renferme de l'eau de cristallisation, qu'il perd lorsqu'on l'expose dans une atmosphère sèche.

En fondant cet acide avec la potasse, l'auteur n'a pas obtenu d'acide salicylique, mais une trace d'acide benzoïque. L'auteur continue dans les termes suivants (1) : « Il n'y a donc pas de doute que, « dans l'action du brome sur l'acide benzoïque, il se forme deux « acides ; celui fusible à 90° est en moindre quantité. Cet acide ap- « partient à la série *méta* : 1° parce que j'ai obtenu, par la fusion « du mélange des deux acides, de l'acide salicylique à côté de l'acide « oxybenzoïque, et 2° à cause de son point de fusion, peu élevé, comme « c'est général pour les combinaisons *méta*. »

M. Huebner (2) a obtenu, dans l'action de l'acide nitrique sur l'acide bromobenzoïque, deux acides nitro-bromobenzoïques isomères : l'acide β, fusible à 140°, et l'acide α, fusible à 248° ; l'auteur suppose que ce dernier, qui se forme en petite quantité, dérive de l'acide métabromobenzoïque, et il exprime les positions relatives du carboxyle, du brome et du nitryle par (1, 2, 5) dans l'acide β, et par (1, 3, 5) dans l'acide α.

Acide iodobenzoïque. L'auteur n'a pu obtenir l'acide iodobenzoïque par l'action de l'iode et de l'acide iodique sur l'acide benzoïque ; mais, en employant le benzoate de sodium, il est arrivé au résultat cherché. Il se forme toujours beaucoup de gaz et une matière huileuse à côté de l'acide iodobenzoïque ; pour purifier ce dernier, on dissout le contenu des tubes dans du carbonate de sodium, et on précipite la solution par l'acide chlorhydrique ; ensuite on chauffe l'acide précipité jusqu'à volatilisation complète de l'acide benzoïque non attaqué. L'acide iodobenzoïque fond à 170° et se sublime en flocons fusibles à 175°.

Sur l'isomérie dans la série benzoïque, par M. H. HUEBNER (3).

M. Richter a retiré d'une manière très-simple l'acide métabromobenzoïque de l'acide bromobenzoïque brut. M. Huebner dit dans la présente note, qui est une réponse à celle de M. Richter : « Voilà les « faits qui nous ont engagés, M. Petermann et moi, à n'admettre dans « l'acide bromobenzoïque brut qu'un mélange d'acide benzoïque et

(1) Voyez le mémoire suivant de M. Huebner.
(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. VII, p. 176 (1867).
(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 515 (1869).

« d'acide orthobromobenzoïque : nous ne sommes jamais arrivés, soit « par des cristallisations fractionnées, soit par distillations de por- « tions les plus solubles de l'acide bromobenzoïque brut, à obtenir un « point de fusion constant; quelquefois l'acide bromobenzoïque fond, « sans aucune purification, à 154°. Néanmoins, l'acide fusible à 154° « peut être un mélange inséparable de plusieurs acides; mais les ex- « périences de M. Richter ne prouveront pas à un lecteur attentif « l'existence d'un acide métabromobenzoïque fusible à 90°. »

M. Richter avait supposé encore que l'acide α-nitrobromobenzoïque dérive de l'acide métabromobenzoïque; mais l'auteur a répété l'action de l'acide nitrique sur l'acide bromobenzoïque fusible à 155°, et il a obtenu, comme dans ses expériences antérieures, les acides α- et β-nitrobromobenzoïques.

L'auteur a fondu l'acide bromobenzoïque pur (155°) avec de la potasse et a obtenu de l'acide salicylique et un autre acide fusible vers 250°, qui est probablement de l'acide paroxybenzoïque. Cette expérience démontre que l'acide salicylique trouvé par M. Richter dans le produit de l'action de la potasse sur l'acide bromobenzoïque brut, ne provient pas de son acide métabromobenzoïque fusible à 90° (du reste il n'en a pas obtenu avec cet acide). Les fusions avec de la potasse demandent une température si élevée, que ces réactions paraissent peu faites pour mettre en évidence des isoméries.

L'acide bromobenzoïque, que M. Peligot (1) a obtenu par l'action du brome sur le benzoate d'argent, fond, d'après ce chimiste, vers 100°. D'après l'auteur, cet acide, purifié par cristallisation de son sel de baryum, montre le même point de fusion que l'acide bromobenzoïque (153°), et son sel de baryum, cristallisant en petites aiguilles aplaties, possède la composition $(C^7H^4BrO^2)Ba + 4H^2O$.

L'acide nitrique transforme l'acide bromobenzoïque de M. Peligot en acide β-nitrobromobenzoïque fusible à 140°.

L'auteur s'est assuré encore que l'acide β-nitrobromobenzoïque ne fournit qu'un acide amidobenzoïque (l'acide anthranilique) par la réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

L'*acide dibromobenzoïque* s'obtient en chauffant du brome (4 mol.) avec de 'acide benzoïque (1 mol.) et de l'eau de 200 à 230°. Le contenu des tubes est transformé en sel de baryum, et ce dernier est purifié par cristallisation en prenant les portions moyennes. Le sel de baryum pur cristallise en fines aiguilles transparentes,

(1) *Comptes rendus de l'Académie*, t. III, p. 9.

$(C^7H^3Br^2O^2)^2Ba + 2H^2O$; l'acide libre est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther; il cristallise en aiguilles fusibles de 223 à 227°. Le sel de sodium cristallise mal, le sel de cuivre est vert clair; le sel d'argent est blanc, et le sel de calcium est en lamelles brillantes.

Acide dibromonitrobenzoïque. L'acide précédent se dissout dans l'acide nitrique; si l'on évapore l'acide nitrique et si l'on traite le résidu par du carbonate de sodium, on obtient un sel de sodium qui se dépose de sa solution, après plusieurs cristallisations, sous forme de lamelles presque incolores, peu solubles. Il possède la composition $C^7H^2(AzO^2)Br^2O^2Na + 3H^2O$, et cristallise en aiguilles de sa solution étendue. L'acide libre précipité du sel de sodium constitue des aiguilles blanches, fusibles à 162°.

Son sel de baryum, $(C^7H^2(AzO^2)Br^2O^2)^2Ba + 2H^2O$, et celui de strontium, cristallisent en aiguilles fines; le sel d'argent est en aiguilles blanches microscopiques; le sel de cuivre est d'un vert clair; le sel de plomb forme un précipité blanc.

L'acide *dibromamidobenzoïque*, $C^6H^2Br^2(AzH^2)COOH$, cristallise dans l'eau en très-petites aiguilles; il ne se combine pas avec l'acide chlorhydrique; il fond à 196° et ne peut être volatilisé sans décomposition.

Recherches sur l'arbutine, par **M. H. SCHIFF** (1).

L'arbutine, qui représente l'homologue inférieur de la salicine, se dédouble en glucose et hydroquinone (Strecker) et peut s'écrire :

$$C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(OH)^4\end{matrix}\right.$$
$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.$$

Comme pour la salicine, l'hydrogène de l'oxhydryle du groupe glucosique peut être remplacé par des radicaux d'acides; de plus l'hydrogène de l'autre hydroxyle peut subir la même substitution, ce qui n'a pas lieu pour la salicine.

Par l'action du chlorure de benzoyle, on obtient la *pentabenzoylarbutine*, de même qu'avec le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique on obtient la *pentacétylarbutine*. Ces composés sont incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, assez solubles dans l'alcool bouillant, qui les laisse déposer en petites aiguilles brillantes. Il perdent leurs radicaux d'acide par leur ébullition avec des bases faibles. L'auteur a également obtenu la *dibenzoylarbutine*.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 519.

L'arbutine dinitrée se dissout dans l'anhydride acétique et se transforme en *pentacétyl-dinitrarbutine*, qu'on sépare en ajoutant de l'eau au mélange et faisant cristalliser dans l'alcool bouillant qui la dépose en petites aiguilles incolores, insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'éther. Sa solution alcoolique, chauffée avec de l'acide sulfurique, fournit du glucose, de l'acide acétique et de l'hydroquinone dinitrée. La dinitrarbutine donne avec le sous-acétate de plomb un précipité cristallin jaune orange, dans lequel l'hydrogène de l'hydroxyle est remplacé par du plomb. L'arbutine elle-même n'est pas précipitée par l'acétate de plomb ammoniacal.

L'arbutine en solution aqueuse réduit à froid l'oxyde d'argent; quand cette action cesse d'avoir lieu, on obtient une solution jaune, ne renfermant plus d'arbutine et fournissant, après la séparation de l'argent par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, une substance très-soluble, cristallisant difficilement et se séparant en flocons cristallins par une addition d'alcool à sa solution aqueuse. Cette substance résulte de la condensation de deux molécules d'arbutine; l'auteur la nomme *diarbutine* ou *glycoquinhydrone* puisqu'on peut l'envisager comme le glucoside de la quinhydrone (hydroquinone verte) :

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^7O \left\{\begin{array}{l}(OH)^4\\ O\end{array}\right. \\ C^6H^4 \left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right. \\ C^6H^4 \left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right. \\ C^6H^7O \left\{\begin{array}{l}O\\ (OH)^4\end{array}\right. \end{array}\right. = C^{24}H^{30}O^{14}$$

; elle est à l'arbutine ce que l'hélicoïdine est à la salicine.

La diarbutine n'a plus de saveur amère. Elle fournit des dérivés acétiques; l'acide azotique la transforme en dérivé nitré jaune-orange.

La solution d'arbutine donne avec le chlorure ferrique une coloration bleue passagère; ses dérivés ne donnent pas cette réaction.

L'auteur a poursuivi ses recherches sur d'autres glucosides. L'*amygdaline* renferme 7 hydroxyles dont l'hydrogène est remplaçable par de l'acétyle ; la *phloridzine* en renferme au moins cinq.

Note sur le diphényle, par M. ROBERT BROENNER (1).

L'auteur a obtenu dans la préparation de la benzine pure, par la distillation du benzoate de calcium avec de la chaux, un carbure so-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 50. Juillet 1869.

lide, cristallisant en lamelles brillantes, fusibles vers 65°; après plusieurs cristallisations, le point de fusion s'est élevé à 70°5. Ce carbure possède l'odeur caractéristique et la composition du diphényle, qui s'est formé d'après l'équation : $2C^6H^6 = H^2 + C^{12}H^{10}$.

M. Berthelot (1) a observé la formation du diphényle, en faisant passer de la benzine en vapeur à travers un tube chauffé au rouge vif. Mais dans les expériences de l'auteur, le diphényle avait pris naissance à une température bien inférieure; la benzine à l'état naissant paraît donc avoir une plus grande tendance à se transformer en diphényle, que la benzine toute formée.

L'auteur pense que le carbure fusible vers 65°, obtenu comme produit accessoire par M. Chancel dans la préparation de la benzophénone, ainsi que l'hydrocarbure trouvé par MM. Pelletier et Walter dans le goudron de résine de sapin, fondant à 67°, auquel ils ont donné le nom de métanaphtaline, sont identiques au diphényle.

Note préalable sur l'aniline préparée en partant du bromure de phényle, par MM. HUEBNER et J. ALSBERG (2).

En nitrant le bromure de phényle, les auteurs ont obtenu deux dérivés nitrés; le premier cristallise en aiguilles fusibles à 125°; c'est le corps décrit par M. Couper; le second, qui reste dans les eaux mères, cristallise également en aiguilles et fond de 36° à 39°.

Le dérivé nitré, fusible à 125°, fournit par réduction une aniline bromée cristallisant en octaèdres, qui fondent de 63° à 63,5. Ce composé échange difficilement son brome contre l'hydrogène; cependant les auteurs ont obtenu une petite quantité d'une base, du point d'ébullition de l'aniline. qui, traitée par du chlorure d'acétyle, a donné un dérivé acétylé fusible de 115° à 116°; le point de fusion indiqué pour l'acétanilide nitré est à 106°.

Le second corps nitré, qui fond à 36°, a fourni, sous l'influence des agents réducteurs, deux dérivés amidés; il ne paraît donc pas être un corps homogène.

Nouveau mode de formation de l'α-triphénylguanidine, par MM. V. MERZ et W. WEITH (3).

Lorsqu'on traite 1 molécule d'aniline mélangé avec 1 mol. de carbanilide par 1/3 mol. de trichlorure de phosphore, le mélange se concrète,

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. VI, p. 274 (1866).
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. série, t. V, p. 552 (1869).
(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 659.

fond de nouveau à 140°, et donne alors de l'α-triphénylguanidine, qu'on retire en épuisant par l'alcool, traitant la solution alcoolique par l'eau puis par l'ammoniaque. 100 p. de carbanilide fournissent ainsi 112 gr. (au lieu de 135 gr.) de phénylguanidine. La réaction est la suivante :

$$3CO(AzC^6H^5.H)^2 + 3C^6H^5AzH^2 + PCl^3 = 3CH^2(C^6H^5)^3Az^3 + 3HCl + H^3PO^3.$$

La carbanilide, traitée de même en présence de la toluidine, fournit une base cristallisant en aiguilles incolores, et qui constitue évidemment la tolyldiphénylguanidine.

Action du chlorure mercurique sur la sulfocarbanilide et la sulfocarbotoluide, par M. H. L. BUFF (1).

Quand on chauffe à 140-150° un mélange de bichlorure de mercure pulvérisé et de sulfocarbanilide, le mélange fond et dégage de l'acide chlorhydrique. La réaction terminée, l'on reprend la masse par de l'eau bouillante, puis par de l'alcool. La solution aqueuse donne par la soude un précipité jaune qui constitue la triphénylguanidine, identique avec celle de MM. Merz et Weith, et de M. Hofmann. Elle cristallise en aiguilles rhomboïdales à 6 pans; le rapport des axes, d'après les mesures de M. Groth, y est $a : b : c = 0,6703 : 1 : 0,5575$; la base du prisme constitue le plan des axes optiques.

La solution alcoolique obtenue après avoir enlevé la triphénylguanidine par l'eau, fournit des aiguilles incolores, cassantes, très-réfringentes, fusibles à 235° et se concrétant à 210°; c'est de la diphénylurée pour laquelle M. Hofmann a indiqué le point de fusion à 205°, mais ce chiffre doit résulter d'une erreur ou d'une faute d'impression.

La tritolylguanidine a été obtenue de même; elle cristallise dans le système triclinique; les mesures d'angles ont été faites par M. Groth, qui a également examiné les aiguilles de sulfocarbotoluide, qui constituent des prismes monocliniques; le rapport des axes y est

$$a : b : c = 0,841 : 1 : 0,651 ; \gamma = 87°2'.$$

La tritolylguanidine fond à 125° et se concrète en une masse amorphe et cassante ; son chlorhydrate est soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; l'oxalate cristallise en lamelles peu solubles dans l'alcool. En même temps que la tritolylguanidine, on obtient de la ditolylurée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 498 (1869, n° 15).

L'auteur pense que la formation de ces urées composées est précédée de la formation des mêmes urées chlorées :

$$\left[\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}Az\Big]^2CCl^2 \text{ et } \left[\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}Az\Big]^2CCl^2,$$

attendu que les corps mis en présence sont exempts d'oxygène ; mais il n'a pas encore pu isoler ces chlorures. Ceux-ci, par l'action de l'eau, donneraient l'urée composée elle-même :

$$C^{13}H^{12}Az^2Cl^2 + H^2O = C^{13}H^{12}Az^2O + 2HCl.$$

Sur le trinitrazoxybenzol, par M. G. A. SCHMIDT (1).

L'azoxybenzol se dissout dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, avec une élévation de température considérable et sans dégagement de vapeurs nitreuses. En versant le liquide immédiatement après la dissolution de l'azoxybenzol dans l'eau, il se forme un précipité jaune, lequel, lavé à l'éther, qui dissout une matière résineuse, constitue une poudre jaune de la formule $C^{12}H^7(AzO^2)^3Az^2O$; c'est donc un dérivé trinitré. Le trinitrazoxybenzol est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais il se dissout aisément dans l'acide nitrique bouillant et dans la benzine ; il cristallise en petites aiguilles fusibles à 152° ; il détone à une température plus élevée. La substance fondue se solidifie à 140° et forme une masse cristalline ; si on la chauffe avec précaution au-dessus de son point de fusion, elle ne cristallise pas par le refroidissement, mais elle se concrète en un corps jaune transparent qui, chauffé dans le voisinage de son point de fusion, devient cristallin.

Sur quelques dérivés de l'acide oxybenzoïque, par M. Ch. A. HEINTZ (1).

L'acide oxybenzoïque a été préparé d'après la méthode de M. Barth, par la fusion du sulfobenzoate (carboxyphénylènesulfite) de potassium (1 partie) avec de la potasse (1 1/2 partie).

Ethoxybenzoate d'éthyle. $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\CO.OC^2H^5.\end{matrix}\right.$ Cette substance s'obtient en chauffant pendant plusieurs heures, à 140°, 1 mol. d'acide oxybenzoïque, 2 mol. de potasse et 2 mol. d'iodure d'éthyle ; elle constitue un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant vers 236°. Densité

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. série, t. v, p. 421 (1869).

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 497, et *Zeitschrift für Chemie*, nouv. série, t. v, p. 731 (1869).

à 0° = 1,0875 et à 20° = 1,0725 (par rapport à l'eau prise à la même température). Coëfficient de dilatation = 0,000735. L'éther ne peut être solidifié en le refroidissant à — 13° ; mais sa solution alcoolique très-étendue le dépose sous forme de petits cristaux incolores.

Acide éthoxybenzoïque $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ COOH. \end{matrix} \right.$ L'éther éthoxybenzoïque fournit par la saponification de l'éthoxybenzoate de potassium. L'acide libre cristallise en prismes blancs fusibles à 137° ; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, presque insoluble dans l'eau froide ; il peut être sublimé sans décomposition. Les sels de potassium, de sodium et d'ammonium cristallisent mal ; ceux de baryum et de calcium renferment 2 molécules d'eau de cristallisation et forment des mamelons. Le sel d'argent est peu soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles.

Oxybenzoate d'éthyle $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ COOC^2H^5. \end{matrix} \right.$ L'auteur a préparé cet éther en chauffant pendant 18 heures à 130° de l'iodure d'éthyle avec de l'oxybenzoate de potassium sec. L'éther oxybenzoïque forme un liquide épais, bouillant à 282°, qui se solidifie à — 12° en une masse cristalline fusible à 69°. Il se dissout dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en lamelles fusibles à 72°.

Acide acétoxybenzoïque. $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} OC^2H^3O \\ COOH. \end{matrix} \right.$ Le chlorure d'acétyle réagit sur l'acide oxybenzoïque ou sur l'oxybenzoate de sodium en donnant naissance à l'acide acétoxybenzoïque. Cet acide forme des cristaux fusibles de 126° à 127° ; il est soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Les sels de potassium, de sodium, d'ammonium, de baryum et de calcium sont très-solubles dans l'eau ; une ébullition avec un excès de base les dédouble en acétate et oxybenzoate. Le sel d'argent forme un précipité blanc, qui se décompose facilement.

L'auteur a obtenu encore de l'acide nitracétoxybenzoïque, mais pas à l'état de pureté ; cette acide est peu soluble dans l'eau, il est cristallisable et se dissout en rouge dans la potasse.

Sur quelques dérivés de l'acide uramidobenzoïque, par M. P. GRIESS (1).

Dans la réaction du cyanogène sur l'acide amidobenzoïque, l'auteur a obtenu une base $C^{20}H^{30}Az^4O^9$, qui se transforme sous l'influence des

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 434 (1869).

acides en un acide $C^8H^8Az^2O^3$ (1); ce même acide se forme en chauffant de l'urée avec de l'acide amidobenzoïque ; l'auteur lui donne le nom d'acide *uramidobenzoïque*.

L'acide uramidobenzoïque se dissout dans l'acide nitrique très-concentré; l'eau précipite de cette solution un acide jaunâtre, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et cristallisant en aiguilles de la formule $C^8H^6(AzO^2)^2Az^2O^3$. Son sel d'argent, $C^8H^4Ag^2(AzO^2)^2Az^2O^3$, forme une poudre jaunâtre amorphe. L'acide dinitro-uramidobenzoïque est très-altérable; il se dissout dans l'eau tiède sans décomposition, mais à l'ébullition on observe un dégagement gazeux, en même temps qu'il se précipite un nouvel acide; la liqueur aqueuse renferme un second acide. On purifie l'acide peu soluble par plusieurs cristallisations dans l'alcool; il se présente sous forme d'aiguilles aplaties jaune rougeâtre réunies en faisceaux. Il se sublime sans fondre lorsqu'on le chauffe avec précaution; il fond à une température plus élevée. Sa composition est exprimée par la formule $C^7H^6Az^2O^4$.

Les eaux mères de cet acide, évaporées au bain-marie, fournissent un résidu, lequel, recristallisé dans l'eau, constitue des prismes jaunes volumineux, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Cet acide, qui possède également la formule $C^7H^6Az^2O^4$, est fusible; il détone à une température plus élevée en formant une vapeur jaune.

Ces deux acides isomères ont pris naissance en vertu de l'équation :

$$C^8H^6(AzO^2)^2Az^2O^3 = C^7H^6Az^2O^4 + CO^2 + Az^2O.$$

L'auteur n'a pas encore analysé les gaz formés dans cette réaction.

Le sel de baryum de l'acide peu soluble cristallise en prismes jaune rougeâtre peu solubles dans l'eau, de la formule $C^7H^5BaAz^2O^4 + H^2O$; l'eau de cristallisation n'est chassée complétement qu'à 190°. Le sel de baryum de l'acide soluble s'obtient en aiguilles de la formule $C^7H^5BaAz^2O^4 + 3^1/_2 H^2O$, qui se dissolvent facilement.

L'isomérie des deux acides apparaît aussi dans leurs dérivés de réduction; le premier fournit un acide amidé cristallisant en petites lamelles jaunâtres; le dérivé amidé du second forme des aiguilles. La formule de ces deux corps est la même, $C^7H^8Az^2O^2$. Les deux acides isomères $C^7H^6Az^2O^4$ sont, par conséquent, des acides mononitrés ; leurs produits de réduction sont isomères avec l'acide diamidobenzoïque.

En faisant réagir l'azotite de sodium sur les acides amidés

$$C^7H^8Az^2O^2,$$

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XI, p. 63 (1869).

l'auteur a obtenu des dérivés azoïques; celui qui dérive de l'acide peu soluble cristallise en aiguilles blanches, qui se dissolvent très-difficilement dans l'eau; l'autre, qui correspond à l'acide soluble, constitue des aiguilles soyeuses très-fines. Les deux acides azoïques renferment de l'eau de cristallisation; à l'état sec, ils présentent la composition

$$C^7H^5Az^3O^2$$

et l'équation :

$$C^7H^8Az^2O^2 + AzHO^2 = C^7H^5Az^3O^2 + 2H^2O$$

rend compte de leur formation. Ce sont des acides énergiques et leurs sels cristallisent bien.

L'auteur a déjà fait connaître trois corps de la formule $C^7H^5Az^3O^2$, la diazobenzoïmide, la diazodracylimide et la diazosalylimide, qu'il a obtenus par l'action de l'ammoniaque sur les perbromures des acides diazobenzoïques correspondants :

$$C^7H^4Az^2O^2HBr^3 + 4AzH^3 = 3AzH^4Br + C^7H^5Az^3O^2.$$

Action du cyanogène sur l'acide anthranilique, par M. P. GRIESS (1).

L'auteur a étudié précédemment (2) l'action du cyanogène sur l'acide amidobenzoïque, et a obtenu un produit d'addition $C^7H^5(AzH^2)O^2.2CAz$. L'acide anthranilique (isomère de l'acide amidobenzoïque) se comporte tout autrement.

La solution alcoolique d'acide anthranilique saturée de cyanogène reste parfaitement claire, ou elle ne dépose que des quantités infiniment petites d'un produit d'addition. Mais si l'on abandonne la solution pendant 8 jours à elle-même, la majeure partie de l'acide anthranilique est transformée en un corps $C^{10}H^{10}Az^2O^2$; elle renferme en même temps une petite quantité d'un acide et un corps neutre. Après ce temps, on fait évaporer la solution à une douce chaleur et on lave le résidu cristallin avec une solution étendue de carbonate d'ammoniaque, qui dissout l'acide formé, et on fait cristalliser la partie insoluble plusieurs fois dans l'alcool, en ajoutant un peu de charbon animal. La substance ainsi purifiée cristallise en aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau bouillante, fusibles à 173°; l'alcool et l'éther bouillants les dissolvent aisément. Le corps, qui peut être distillé sans décomposition par petites portions, s'est formé d'après l'équation :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 415 (1869).
(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. IV, p. 59 (1868).

$$\underset{\text{Acide anthranilique.}}{C^7H^7AzO^2} + 2CAz + C^2H^6O = \underset{\text{Nouveau corps.}}{C^{10}H^{10}Az^2O^2} + CAzH + H^2O.$$

L'alcool a donc pris part à la réaction; les expériences suivantes prouvent, en effet, que le corps est un éther.

Action de l'acide chlorhydrique sur le corps $C^{10}H^{10}Az^2O^2$. L'acide chlorhydrique froid le dissout sans décomposition; mais si l'on chauffe, il se forme un dépôt cristallin.

$$C^{10}H^{10}Az^2O^2 + H^2O = C^8H^6Az^2O^2 + C^2H^6O.$$

Le corps $C^8H^6Az^2O^2$ est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther bouillants, et cristallise en lamelles blanches. Les solutions alcalines le dissolvent également; l'acide carbonique le reprécipite. Il fond au-dessus de 350°; sa solution aqueuse est neutre; elle est précipitée en blanc par le nitrate d'argent. L'acide nitrique fumant le transforme en un dérivé nitré, $C^8H^5(AzO^2)Az^2O^2$, cristallisant en prismes jaunes, qui fournit, sous l'influence de l'hydrogène naissant, une base $C^8H^5(AzH^2)Az^2O^2$; celle-ci cristallise en aiguilles peu solubles et forme des sels cristallisant bien.

Action de l'ammoniaque sur $C^{10}H^{10}Az^2O^2$. En chauffant ce dernier avec de l'ammoniaque alcoolique en vase clos, pendant plusieurs jours, à 110°, on obtient une nouvelle base de la formule $C^8H^7Az^3O$, d'après l'équation :

$$C^{10}H^{10}Az^2O^2 + AzH^3 = C^8H^7Az^3O + C^2H^6O.$$

La nouvelle base cristallise en feuilles nacrées, difficilement solubles dans l'eau et dans l'alcool; elle est monobasique; son nitrate, qui cristallise en lamelles, est presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Le chloroplatinate $(C^8H^7Az^3O.HCl)^2PtCl^4$ est en aiguilles volumineuses jaunes.

L'auteur considère tous ces corps comme des produits de substitution de l'acide anthranilique, d'après les formules :

Acide anthranilique	$C^7H^7AzO^2$	$= C^7H^6AzO.HO$
Nouvel éther	$C^{10}H^{10}Az^2O^2$	$= C^7H^5(CAz)AzO.(C^2H^5O)$
Produit de décomposition par HCl	$C^8H^6Az^2O^2$	$= C^7H^5(CAz)AzO.HO$
Dérivé nitré	$C^8H^5(AzO^2)Az^2O^2$	$= C^7H^4(AzO^2)(CAz)AzO.HO$
Dérivé amidé	$C^8H^5(AzH^2)Az^2O^2$	$= C^7H^4(AzH^2)(CAz)AzO.HO$
Base dérivant de l'éther	$C^8H^7Az^3O$	$= C^7H^4(CAz)AzO.(AzH^2)$

Il envisage la base $C^8H^7Az^3O$ comme la créatinine de la série benzoïque :

$C^8H^7Az^3O$ Benz.-créatinine.	$C^4H^7Az^3O$ Créatinine.
$C^7H^7AzO^2$ Acide anthranilique.	$C^3H^7AzO^2$ Sarcosine.

Le composé $C^8H^6Az^2O^2$ se produit encore quand on fond l'acide anthranilique avec de l'urée :

$$C^7H^7AzO^2 + CH^4Az^2O = C^8H^6Az^2O^2 + AzH^3 + H^2O.$$

L'azodioxindol de MM. Baeyer et Knop (1) possède aussi la formule $C^8H^6Az^2O^2$; il ressemble beaucoup au corps décrit par l'auteur, seulement son point de fusion est situé vers 300°.

Sur le salicylonitrile, par M. L. HENRY (2).

Le salicylonitrile $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CAz\end{matrix}\right.$ a été préparé par M. Limpricht en 1856 (3), par la déshydratation de la salicylamide. M. Limpricht, envisageant, d'après les idées de l'époque, l'acide salicylique comme acide dibasique, et la salicylamide comme acide salicylamique, considérait le salicylonitrile comme l'imide de ce dernier acide. Mais les expériences suivantes démontrent bien la nature du corps.

Benzoylsalicylonitrile, $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O.C^7H^5O\\CAz\end{matrix}\right.$. En chauffant le salicylonitrile avec du chlorure de benzoyle, le premier se dissout avec dégagement d'acide chlorhydrique. Le produit de cette réaction, qui est un liquide brun, est traité par l'alcool froid pour enlever l'excès du chlorure de benzoyle, et le résidu est dissous dans l'alcool bouillant en ajoutant un peu de charbon animal. Le benzoylsalicylonitrile cristallise de cette solution en petites paillettes blanches, très-brillantes, peu solubles dans l'alcool froid, fusibles de 148 à 149°; l'eau en dissout environ un onzemillième de son poids. La solution alcoolique chaude est colorée en rouge par le perchlorure de fer.

Chlorosalicylonitrile ou *métachlorobenzonitrile*, $C^6H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\CAz\end{matrix}\right.$. Ce corps prend naissance dans les réactions suivantes :

1° Par l'action du perchlorure ou persulfure de phosphore sur la métachlorbenzamide $C^6H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\CO.H^2Az\end{matrix}\right.$;

2° Par l'action du pentachlorure de phosphore sur la salicylamide;

(1) *Bulletin de la Soc. chimique* [2], t. VII, p. 436.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 490. Octobre 1869.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVIII, p. 256 (1856).

3° Par l'action du perchlorure de phosphore sur le nitrile salicylique.

On obtient le même corps dans les trois cas. Le produit de la réaction est soumis à la distillation ; il passe d'abord de l'oxychlorure de phosphore, la température monte ensuite très-vite à 260° et on recueille entre 260 et 270° une substance qui, après lavage au carbonate de sodium et après cristallisation dans l'alcool, se présente sous forme de longues aiguilles. Ce corps est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther ; son odeur rappelle celle de l'essence d'amandes amères. Il fond de 42 à 43° et entre en ébullition vers 232° ; il se sublime déjà à la température ordinaire.

En chauffant ce corps en vase clos à 150° avec de l'acide chlorhydrique, ou le transforme en acide métachlorobenzoïque (chlorosalylique) fusible à 137°.

MM. Limpricht et V. Uslar (1) ont obtenu un corps isomère avec le métachlorobenzonitrile par l'action du perchlorure de phosphore sur la sulfobenzamide ; ce composé est le nitrile de l'acide orthochlorobenzoïque.

Métachloronitrobenzonitrile. Le corps précédent se dissout en rouge, avec dégagement de chaleur, dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant. L'eau précipite de cette solution une substance cristallisant dans l'alcool en aiguilles soyeuses. Cette substance fond de 105 à 106° et se solidifie de 90 à 92° ; elle est peu soluble dans l'alcool froid.

Sur l'oxytolidène,
par MM. H. LIMPRICHT et H. SCHWANERT (2).

Lorsqu'on traite une solution éthérée de toluylène par du brome, il se forme, outre les dérivés bromés, le composé $C^{14}H^{10}O^2$ que les auteurs nomment *oxytolidène.* L'oxygène qu'il renferme provient évidemment de l'eau contenue dans l'éther.

Ce composé existe dans la solution éthérée, séparée du bromure de de toluylène, à l'état de dérivés bromés $C^{14}H^9BrO^2$ et $C^{14}H^8Br^2O^2$ qui donnent facilement l'oxytolidène par l'action de l'amalgame de sodium.

L'oxytolidène forme des lamelles nacrées blanches, solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant, fusibles à 172° et sublimables sans décomposition. Il se distingue par ses propriétés de son isomère le

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 35 (1858).
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 596.

benzile. La potasse alcoolique ne l'altère pas; les agents réducteurs énergiques ne l'attaquent pas non plus. Son dérivé bromé $C^{14}H^{9}BrO^{2}$ est oléagineux; le dérivé bibromé forme des aiguilles fusibles à 121°. Le dérivé $C^{14}H^{6}Br^{4}O^{2}$ forme des cristaux fusibles à 150°. L'action du perchlorure de phosphore donne lieu aux dérivés chlorés correspondants, sans non plus enlever d'oxygène.

Le dérivé *monochloré* constitue des lamelles solubles dans l'alcool chaud et fusibles à 57°. Le *trichloroxytolidène*, obtenu à 170° en vase clos, cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 87°. Le *pentachloroxytolidène* $C^{14}H^{5}Cl^{5}O^{2}$, obtenu par une action plus avancée, à 190°, forme de fines aiguilles fusibles à 187°-190°, peu solubles dans l'alcool bouillant. Tous ces composés donnent l'oxytolidène par l'action de l'amalgame de sodium.

Sur le toluène bromé, sur les acides bromocrésylsulfureux et sur les sulfhydrates de la série du toluène,

par **MM. H. HUEBNER** et **O. WALLACH** (1).

Dans un mémoire précédent (2), les auteurs ont fait connaître un toluène bromé solide; mais ils n'avaient pas résolu la question de savoir si le toluène bromé brut est un mélange de deux corps isomères, ou s'il constitue du toluène bromé solide dont la cristallisation est empêchée par quelque impureté. Dans le présent mémoire, ils montrent que le produit brut renferme une petite quantité de toluène bromé liquide. Ils désignent par la lettre *l* les substances dérivant du toluène bromé liquide et par *s* celles qui sont engendrées par le toluène bromé solide.

L'acide *l-métabromocrésylsulfureux* s'obtient facilement en traitant le toluène bromé brut par de l'acide sulfurique fumant; le toluène bromé liquide s'y combine seul.

Métabromocrésylsulfite de calcium (*l*) $(C^{6}H^{3}Br.CH^{3}.SO^{3})^{2}Ca + 1\ 1/2\ aq.$ Cristaux réunis en faisceaux.

Sel de sodium. $C^{6}H^{3}BrCH^{3}SO^{3}.Na$. Ce sel cristallise dans l'eau en aiguilles réunies en mamelons, dans l'alcool en lamelles; il renferme de l'eau de cristallisation qu'il perd très-facilement.

Chlorure métabromocrésylsulfureux (*l*) $C^{6}H^{3}BrCH^{3}SO^{2}Cl$. Pour le préparer on chauffe le sel de sodium avec du perchlorure de phosphore; ce chlorure forme un liquide jaune, d'une odeur désagréable, miscible à l'alcool.

(1) *Zeischrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 499 (1869).
(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XII, p. 310 (1869).

Sulfhydrate de métabromocrésyle (*l*) $C^6H^3BrCH^3SH$. Ce corps prend naissance par la réduction du chlorure précédent au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Il constitue un liquide d'une odeur désagréable, qui ne se solidifie pas à — 20°; il bout avec décomposition partielle de 245° à 246°. L'acide sulfurique le dissout avec une belle coloration bleue; en même temps, il se dégage de l'acide sulfureux.

La combinaison plombique $(C^6H^3BrCH^3S)^2Pb$-(*l*) se précipite sous forme d'une poudre jaune lorsqu'on mélange des solutions alcooliques d'acétate de plomb et du sulfhydrate précédent. Cette poudre fond au-dessus de 150° en un liquide rouge; elle devient fortement électrique par le frottement. Le sel mercurique forme une masse gélatineuse.

Le chlorure mercurique en solution alcoolique est précipité par le sulfhydrate; le corps $C^6H^3BrCH^3SHgCl$ est blanc verdâtre; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et fond de 172 à 175°. Le sel d'argent constitue un précipité vert jaunâtre gélatineux; le sel de cuivre est rouge.

Sulfhydrate de métacrésyle $C^6H^4CH^3SH$. Il s'obtient par l'action de l'amalgame de sodium sur le bromosulfhydrate. Il est liquide; il bout vers 188° et ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant.

Sel de plomb $(C^7H^7S)^2Pb$(*l*). Poudre jaune, fusible à 70°.

Sel d'argent C^7H^7SAg (*l*). Précipité jaunâtre qui se forme après quelque temps.

Sel de mercure (*l*). Petites aiguilles blanches fusibles à 110°.

Sel chloromercurique (*l*) C^7H^7SHgCl. Poudre cristalline fusible de 128 à 130°.

Acide (*s*) *métabromocrésylsulfureux*. L'acide libre qu'on obtient en chauffant le bromure de crésyle solide avec de l'acide sulfurique fumant, cristallise dans l'eau ou dans l'éther en aiguilles ou en tablettes très-solubles.

Le *sel de plomb* $(C^6H^3BrCH^3SO^3)^2Pb$ (*s*) cristallise en aiguilles réunies en gerbes, d'un éclat soyeux.

Le sel de calcium $(C^6H^3BrCH^3SO^3)^2Ca + 3H^2O$ (*s*) forme des aiguilles fines; par l'évaporation spontanée de sa solution aqueuse ou alcoolique, il se dépose sous forme d'aiguilles soyeuses entrecroisées. Le sel perd une partie de son eau de cristallisation lorsqu'il est exposé dans une atmosphère sèche.

Le *sel de sodium* (*s*) cristallise dans l'alcool en petites aiguilles ou en plaques très-minces, si la cristallisation se fait très-lentement.

Le *chlorure métabromocrésylsulfureux* (*s*) ressemble beaucoup au chlorure décrit plus haut. L'hydrogène à l'état naissant le transforme en *sulfhydrate bromé* (*s*), bouillant à 245°, se solidifiant à + 7°.

Cette substance traitée par l'amalgame de sodium, fournit le *sulfhydrate de métacrésyle*; ce dernier bout à 188° et se solidifie dans un mélange réfrigérant pour fondre à + 2°. — Les propriétés physiques et les réactions comparées des différents sulfhydrates dérivant du toluène sont consignées dans le tableau suivant.

	Sulfhydrate de benzyle. (Mercaptan benzylique)	Sulfhydrate d'orthocrésyle. (Sulphydrate de métabenzyle.)	Sulfhydrate de métacrésyle. (Du toluène bromé liquide.)	Sulfhydrate de métacrésyle. (Du toluène bromé solide.)
Point d'ébulition.	194-195°	188°	188°	188°
Point de fusion..		42°,5 Cristallise en lamelles.	Liquide à —20°	+ 2 Cristallise en aiguilles larges.
Solubilité.....	Soluble dans l'alcool.	Insolubles dans l'eau; Solubles dans l'alcool; Solubles en bleu dans l'acide sulfurique.		
Sel de plomb....	Lamelles jaunes.	Flocons jaune orangé; se décomposant à la lumière.	Jaune foncé, amorphe, fond à 70°. La lumière ne le décompose pas.	Jaune foncé amorphe, fond de 76 à 78°. Stable à la lumière.
Sel de mercure..	Aiguilles soyeuses	Feuillets blancs, décomposables par la lumière.	Aiguilles très-brillantes, fondant à 110°.	Aiguilles très-brillantes, fusibles de 123 à 126°.
Sel d'argent.....	Blanc.	Vert serin.	Jaune clair.	Blanc, se colorant en jaune.
Sel de cuivre....	Vert.	Vert.	Jaune sale.	Jaune sale.
Réaction de l'acide nitrique..	Fournit de l'acide sulfurique, de l'essence d'amandes amères et de l'acide benzoïque.	Ne donne que de petites quantités d'acide sulfurique.		

Sur les crésols isomériques et sur leurs dérivés, par MM. ENGELHARDT et LATSCHINOFF (2).

M. Lallemand a observé que le thymol pentachloré $C^{10}H^{9}Cl^{5}O$ se décompose à 200° en donnant du propylène et un corps cristallin ayant la composition du crésol tétrachloré $C^{7}H^{4}Cl^{4}O$. On en pourrait conclure que le thymol constitue du *propyle-* ou de l'*isopropyle-crésol*. Comme le cymène $C^{10}H^{14}$ de l'essence de camomille est du propyle- ou de l'iso-

(1) Maercker. *Bulletin de la Société chimique* [2], t. VI, p. 55 (1866).
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 615.

propyltoluène, les auteurs avaient pensé, qu'en fondant son sulfosel potassique avec de la potasse, on obtiendrait du thymol; mais M. Solomanoff a observé qu'il se forme ainsi le phénol cyménique isomère du thymol.

Lorsqu'on chauffe le thymol avec de l'anhydride phosphorique, il se dédouble nettement en propylène et en un *crésol* γ différent des crésols que les auteurs désignent par α et β et qui proviennent du toluène. Le thymol constitue donc du propyle- ou de l'isopropyle-γ crésol. Ce sont ces trois crésols et leurs dérivés qui font l'objet de ce mémoire.

Le crésol du toluène a été préparé par les méthodes de M. Wurtz et de M. Griess. Mais, comme d'après les dernières recherches de MM. Rosenstiehl, Kœrner, Huebner, Beilstein, il existe deux monobromotoluènes, deux nitrotoluènes et deux toluidines, on pouvait supposer l'existence de deux acides toluolsulfureux isomériques pouvant donner naissance à deux crésols. C'est ce qui a lieu en effet.

Acides toluolsulfureux isomériques $C^7H^7(HSO^3)$. Ces acides ont été obtenus en chauffant au bain-marie pendant deux jours des volumes égaux de toluène et d'acide sulfurique fumant, transformant le produit en sels barytiques, puis en sels potassiques. La solution de ces derniers fournit deux espèces de cristaux, les uns peu solubles dans l'eau, cristallisant en prismes volumineux; les autres, plus solubles, constituant des mamelons formés de fines aiguilles. Les premiers sont l'α-toluolsulfite de potassium, les autres le β-toluolsulfite.

On sépare ces deux sels à l'aide d'un tamis qui retient les cristaux du sel α, tandis que les fines aiguilles du sel β passent à travers les mailles; de nouvelles cristallisations dans l'eau et dans l'alcool permettent d'obtenir ces sels à l'état de pureté.

Sels α. Le sel potassique $C^7H^7KSO^3 + H^2O$ cristallise en longs prismes efflorescents ou en tables hexagonales allongées; l'alcool bouillant le dissout et le dépose en longues aiguilles. Le sel de sodium cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes. Le sel barytique se dépose en lamelles anhydres de sa solution alcoolique bouillante. Le sel de calcium cristallise dans l'alcool en aiguilles. Le sel de plomb, soluble dans l'eau, cristallise en mamelons.

Sels β. Le sel de potassium $C^7H^7KSO^3 + 1/2H^2O$ est très-soluble et cristallise en fines aiguilles mamelonnées; l'alcool bouillant le dissout et l'abandonne en lamelles brillantes. Le sel de baryum, qui est hydraté, est soluble dans l'eau bouillante et cristallise en mamelons blancs.

Crésols isomériques C^7H^8O. *α-Crésol.* On l'obtient par l'action de la

Acides crésotiques isomériques $C^8H^8O^3$. MM. Kolbe et Lautemann, en soumettant le crésol du goudron à l'action de l'acide carbonique et du sodium, ont obtenu l'acide crésotique fusible à 153°; M. G. Vogt a obtenu le même acide fusible à 148° par l'action de la potasse sur l'acide chloroxylylsulfureux. Les auteurs ont préparé avec les 3 crésols trois acides crésotiques isomériques, d'après la méthode de MM. Kolbe et Lautemann.

L'*acide α-crésotique* est soluble dans l'eau bouillante et cristallise en longues aiguilles. Il fond à 147-150° et est coloré en violet par le chlorure ferrique.

Acide crésotique β. Le crésol β, mélangé de crésol α, donne beaucoup plus facilement les acides correspondants que le crésol α pur. Les acides crésotiques obtenus furent traités à plusieurs reprises par de petites quantités d'eau; les dernières portions fournissent l'acide α fusible à 147-150, tandis que les premières portions donnent l'acide β-crésotique fusible à 114° et cristallisant en longues aiguilles.

Le chlorure ferrique le colore en violet, ainsi que le suivant. Son sel de baryum est incristallisable.

L'*acide crésotique* γ s'obtient par le crésol γ; il est soluble dans l'eau bouillante et cristallise en aiguilles fusibles à 168-173°. Son sel de baryum est soluble et cristallise en aiguilles étoilées.

Acides toluiques isomériques. M. Merz a fait voir que le cyanotoluène, obtenu par l'action du cyanure de potassium sur le toluolsulfite de potassium, donne, par l'action de la potasse, de l'ammoniaque et de l'acide toluique.

L'α-toluolsulfite de potassium, soumis au même traitement, donne un acide toluique fusible à 173°. Le β-toluolsulfite donne un mélange d'acides toluiques fusible à 120°; le manque de matière n'a pas permis l'étude de ces acides.

Produits de décomposition de la tribenzylamine, par M. W. RHODE (1).

Lorsqu'on chauffe de 270 à 290° les chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate de tribenzylamine, on obtient principalement du toluène, avec des quantités très-faibles de chlorure, bromure ou iodure de benzyle. Le résidu visqueux renferme encore beaucoup de chlore, de brome ou d'iode et fournit de la lophine lorsqu'on le traite par un alcali.

L'azotate de tribenzylamine fournit à la distillation, à 220-240°,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 366. Septembre 1869.

un liquide jaunâtre composé d'eau, de toluène, de nitrotoluène et d'essence d'amandes amères; le résidu oléagineux renferme de la benzylamine.

M. Limpricht a obtenu par l'action de l'acide nitreux sur la tribenzylamine des lamelles fusibles à 40°. L'auteur, en faisant agir l'alcool et l'acide azotique sur la tribenzylamine, a obtenu une plus grande quantité de ce composé qu'il désigne sous le nom de *nitrosobibenzylamine* et auquel il assigne la formule $(C^7H^7)^2(AzO)Az$: on chauffe à l'ébullition pendant quelques heures une solution alcoolique concentrée de tribenzylamine avec un tiers de son volume d'acide azotique fumant; lorsque le produit ne se concrète plus par le refroidissement, on distille et il passe de l'essence d'amandes amères avec l'alcool; puis on fait recristalliser le résidu, qui renferme la nitrosobibenzylamine, après l'avoir lavé à l'eau. La réaction a lieu suivant l'équation

$$(C^7H^7)^3Az + HAzO^3 = (C^7H^7)^2(AzO)Az + C^7H^6O + H^2O.$$

Ce produit cristallise en tables du système quadratique ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il fond à 52°. Il ne se combine pas aux acides. Dans la plupart de ses transformations, il produit de la benzylamine. La potasse alcoolique à 140° ne l'altère pas. Traitée par l'amalgame de sodium en présence de l'eau, la nitrosobibenzylamine donne de l'ammoniaque et de la dibenzylamine. L'acide sulfurique concentré l'attaque en produisant des vapeurs rouges et l'odeur de l'hydrure de benzoyle. Traitée par l'alcool chlorhydrique, elle fournit des cristaux de chlorhydrate de dibenzylamine. Le brome sec la dissout et donne une masse cristalline formée principalement de bromhydrate de bibenzylamine bromée

$$(C^7H^6Br)^2HAz.HBr,$$

mélangé de bromhydrate de bibenzylamine monobromée

$$(C^{14}H^{13}Br)HAz.HBr.$$

Voici la réaction principale :

$$(C^7H^7)^2(AzO)Az + Br^3 = (C^7H^6Br)^2HAz.HBr + AzO.$$

Sur le thionessal, le sulfure de tolallyle, le lépidène et l'oxylépidène, par M. J. DORN (1).

Le thionessal $C^{28}H^{20}S$ résiste à l'action de la limaille de fer ou de cuivre chauffée au rouge sombre; l'auteur a seulement obtenu une petite quantité d'un corps fusible à 60°, probablement du tolane. Le

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 597.

potasse en fusion sur l'α-toluolsulfite de potassium, ou de l'acide nitreux sur la toluidine solide. On fond 1 partie du sulfosel α avec 3 parties de potasse dans une capsule en fer, on reprend la masse fondue par de l'eau, on traite la solution par l'acide chlorhydrique, on dissout dans l'éther le crésol qui se sépare et, après évaporation de l'éther, on distille dans un courant d'acide carbonique. On l'obtient tout à fait pur en décomposant la combinaison benzoïque par la potasse. C'est un liquide limpide se concrétant par le froid en une masse feuilletée. Son odeur rappelle celle du phénol et de l'urine putréfiée. Il bout à 198-200°. Il est sans doute identique avec le crésol retiré de l'urine par M. Staedeler.

α-Benzoylcrésol $C^7H^7O(C^7H^5O)$. On l'obtient par l'action du chlorure de benzoyle sur le crésol α. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans un mélange d'alcool et d'éther d'où il cristallise en belles tables hexagonales fusibles à 70°.

α-Ethylcrésol. Obtenu en chauffant l'α-crésol avec de la potasse, de l'alcool et de l'iodure d'éthyle. Liquide aromatique, insoluble dans l'eau, bouillant à 186-188°.

Acide α-crésolsulfureux. On l'obtient, comme produit unique, par l'action de l'acide sulfurique sur l'α-crésol à chaud, ou par celle de l'acide nitreux sur l'acide α-toluidine-sulfureux. Son *sel potassique*

$$C^7H^6(KSO^3)HO + 2H^2O$$

est très-soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise en beaux prismes hexagonaux aplatis. L'alcool bouillant l'abandonne en aiguilles. Le *sel barytique* $(C^7H^6SO^3OH)^2Ba$ est beaucoup moins soluble, il se sépare en lamelles ou, si l'évaporation a lieu dans un endroit chaud, en tables volumineuses anhydres. Si l'on ajoute de l'eau de baryte à la solution de ce sel neutre, on obtient un précipité formé de fines aiguilles très-peu solubles dans l'eau bouillante et qui constituent un sel basique $(C^7H^6SO^3O)Ba + 2H^2O$. Le *sel de plomb* est soluble et cristallise en mamelons. On obtient un sel basique en précipitant le sel potassique par du sous-acétate de plomb. Tous ces sels sont colorés en violet par le chlorure ferrique. Ces sels sont différents de ceux décrits par M. Duclos et obtenus par le crésol du goudron de houille, bouillant à 203°.

Acide α-crésol-disulfureux. Le *sel potassique* $C^7H^5(KSO^3)^2OH + 3H^2O$ s'obtient en traitant le sel potassique précédent par de l'acide sulfurique fumant, reprenant par l'eau, saturant par du carbonate de baryte et décomposant le sel barytique par le carbonate de potasse. Il est très-soluble et cristallise en prismes volumineux, transparents et efflo-

rescents. Le *sel barytique* $C^7H^5(SO^3)^2BaOH + 2\,1/2H^2O$ forme de longues aiguilles peu solubles dans l'eau.

β-*Crésol.* Les auteurs ne l'ont pas obtenu complétement exempt d'α-crésol, en opérant comme pour ce dernier; le produit fut distillé dans un courant d'acide carbonique et les portions passant au-dessous de 195° furent transformées en combinaisons benzoyliques qu'on fit cristalliser dans l'éther; la combinaison α se sépara ainsi à l'état de cristaux, tandis que la combinaison β resta à l'état d'une huile jaunâtre insoluble dans l'eau. En décomposant ce benzoylcrésol liquide par la potasse, on obtient le crésol β plus pur et distillant de 185 à 189° dans un courant d'acide carbonique.

Acide β-*crésolsulfureux.* Les sels de cet acide, obtenus comme les sels α, étaient toujours accompagnés de ce dernier, le crésol lui-même n'étant pas exempt de crésol α.

Le *sel barytique neutre* β $(C^7H^6SO^3OH)^2Ba'' + xH^2O$ est très-soluble et incristallisable; l'alcool bouillant le dissout et l'abandonne à l'état d'une poudre blanche. Le *sel basique* β $(C^7H^6SO^3O)Ba'' + H^2O$ est beaucoup plus soluble que le sel α dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en petits mamelons. Le *sel potassique* est incristallisable.

γ-*Crésol* (du thymol). Le thymol (100 grammes), traité par l'anhydride phosphorique (35 grammes), donne du propylène pur et une masse épaisse qui fournit le crésol par l'action de la potasse fondue; on reprend la masse par l'eau, on agite la solution avec de l'éther après avoir mis le crésol en liberté par l'acide chlorhydrique. La solution éthérée, étant évaporée, laisse un résidu qu'on distille dans un courant d'acide carbonique; les 4/5 du produit (40 grammes) passent à 196-204° et constituent le γ-crésol; l'autre cinquième, passant à 206-220°, est une huile non encore étudiée.

Le γ-crésol bout à 195-200°; il reste liquide dans un mélange réfrigérant.

Le γ-*benzoylcrésol* forme une masse cristalline blanche, fusible à 38° et bouillant entre 290 et 300°.

Le γ-*éthylcrésol* est une huile aromatique bouillant à 188-191°.

Le γ-*crésolsulfite de potassium* $C^7H^6(KSO^3)OH + 2\,1/2H^2O$ est soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallisable en aiguilles ou en prismes courts. Le *sel barytique neutre* est soluble et cristallise en mamelons durs renfermant $(C^7H^6SO^3OH)^2Ba + 2H^2O$. Le *sel de baryum basique,* qui renferme $C^7H^6(SO^3)O.Ba'' + 2H^2O$ est très-peu soluble et cristallise en fines aiguilles groupées en sphères. Ces sels sont colorés en violet par le chlorure ferrique.

à la présence d'un peu de toluidine solide dans la pseudotoluidine. Ce chlorotoluol appartient sans doute à la série méta (salicylique).

Sur les nitréthylbenzines et les xylidines isomériques, par MM. F. BEILSTEIN et A. KUHLBERG (1).

L'éthylbenzine donne deux dérivés nitrés isomériques, comme le toluène. A 120 parties d'éthylbenzine refroidie à 0°, on ajoute assez d'acide azotique (de 1,475 de densité) pour qu'il se produise une solution liquide. Le produit lavé à l'eau glacée et à l'ammoniaque distille entre 226 et 251°. Par la distillation fractionnée, répétée vingt fois, il se sépare en deux portions, l'une passant à 226-228° (40 grammes), l'autre à 245-247° (45 grammes). Les deux portions sont liquides et incristallisables dans un mélange réfrigérant.

La *nitréthylbenzine* α bout à 245-246°, sa densité à 25° est égale à 1.124. Le dérivé nitré β, bouillant à 227-228° a pour densité 1,126 à 24°,5. Ce dernier s'oxyde facilement par l'acide chromique en donnant de l'acide nitrodracylique. Le composé α, au contraire, ne donne pas d'acide et se trouve complétement brûlé.

Acides sulfoniques. Les deux dérivés nitrés α et β ne se combinent que difficilement à l'acide sulfurique fumant. Le sel barytique α cristallise en longues aiguilles aplaties, assez solubles dans l'eau et contenant de l'eau de cristallisation. Le sel barytique β forme des lamelles argentées, anhydres et très-peu solubles.

Xylidines $C^6H^4.C^2H^5.AzH^2$. La xylidine dérivée du composé nitré α bout à 213-214; c'est un liquide clair, brunissant à l'air et d'une densité égale à 0,975 à 22°. Le β-xylidine bout à 210-211° et se colore de même à l'air; même densité.

Acétoxylides $C^8H^9AzH(C^2H^3O)$. Le composé α bout à 315-317° et fond à 94°, il est peu soluble dans l'eau bouillante qui l'abandonne en aiguilles très-fines. L'acétoxylide β bout à 304-305° et se dissout aisément dans l'eau bouillante.

Sur les acides dichloro- et trichlorobenzoïques et leurs dérivés, par MM. F. BEILSTEIN et A. KUHLBERG (2).

Dérivés de l'acide dichlorobenzoïque. Le *chlorure* $C^7H^3Cl^2O.Cl$ obtenu par l'action de PCl^5 est un liquide bouillant à 242°. L'*amide*

$$C^7H^3Cl^2O.AzH^2$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 524.
(2) *Zeitschrift fur Chemie*, t. v, p. 526.

obtenue par l'action de l'ammoniaque sur ce chlorure ou sur le toluène pentachloré $C^6H^3Cl^2.CCl^3$ à 200° forme des aiguilles soyeuses jaunes, fusibles à 133° et volatiles avec la vapeur d'eau, solubles dans l'eau bouillante. Chauffée audessus de 200° avec un excès d'ammoniaque, elle se décompose en perdant du chlore.

En cherchant à préparer l'acide dichlorobenzoïque nitré, les auteurs ont obtenu l'*acide α chloronitrobenzoïque.*

Acide trichlorobenzoïque. Les auteurs, qui ont déjà montré que l'acide dichlorobenzoïque, obtenu par l'acide benzoïque, est identique avec celui qui dérive de l'oxydation du toluène bichloré. Il en est de même pour l'acide trichlorobenzoïque qu'ils ont pu obtenir directement et qui se trouve identique avec celui qui fournit le trichlorotoluène $C^6H^2Cl^3.CH^3$ ou l'hexachlorure $C^6H^2Cl^3,CCl^3$.

Pour obtenir l'acide trichlorobenzoïque on maintient l'acide dichloré à une douce ébullition avec une solution concentrée de chlorure de chaux. On le débarrasse de l'acide dichloré en le transformant en éther éthylique qui est solide et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Le sel barytique renferme $2[(C^7H^2Cl^3O^2)^2Ba] + 7H^2O$; le sel calcique renferme $2H^2O$. L'éther forme de gros cristaux fusibles à 65°.

Dérivés de l'acide dichlorobenzoïque. Le *nitrotrichlorotoluol*

$$C^7H^4Cl^3(AzO^2)$$

obtenu en nitrifiant le trichlorotoluol $C^6H^3Cl^3.CH^3$ cristallise dans l'alcool, fond à 58° et n'est pas oxydé par l'acide chromique. L'*acide nitrotrichlorobenzoïque* $C^6H(AzO^2)Cl^3.CO^2H$ s'obtient en maintenant pendant quelque temps à une douce ébullition l'acide trichloré avec un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique. L'acide séparé par addition d'eau est transformé en sel barytique qu'on décompose de nouveau par un acide. Il est peu soluble dans l'eau bouillante et s'en sépare en petites aiguilles fusibles à 220°; il est soluble dans l'alcool. Le *sel barytique* $(C^7H(AzO^2)Cl^3O^2)^2Ba + 2H^2O$ forme une poudre cristalline dense, soluble dans l'eau bouillante; le *sel calcique*, assez peu soluble dans l'eau bouillante cristallise en petites aiguilles avec $3H^2O$.

L'*acide amidotrichlorobenzoïque*, obtenu en réduisant l'acide nitré par l'étain et l'acide chlorhydrique, cristallise dans l'eau en fines aiguilles fusibles à 210°, peu solubles dans l'eau bouillante. Ses propriétés basiques sont très-affaiblies par la présence du chlore: en effet, sa solution chlorhydrique l'abandonne par la simple addition d'eau. Le *sel barytique* $(C^7HCl^3(AzO^2)O^2)^2Ba + 3H^2O$ cristallise en prismes courts et aplatis assez solubles dans l'eau.

L'amalgame de sodium enlève du chlore à cet acide.

Alcool trichlorobenzylique $C^6H^2Cl^3.CH^2HO$. Lorsqu'on fait bouillir au réfrigérant ascendant, ou qu'on chauffe à 150° dans des tubes scellés, le chlorure $C^6H^2Cl^3.CH^2Cl$ avec de l'acétate de potasse, il se sépare du chlorure de potassium; on lave celui-ci à l'alcool, on distille l'alcool et on ajoute au résidu de l'eau qui sépare une huile; celle-ci ne tarde pas à se concréter. Le produit recristallisé dans l'eau constitue l'alcool trichlorobenzylique libre et non l'acétate comme on pouvait s'y attendre :

$$C^6H^2Cl^3.CH^2Cl + KC^2H^3O^2 = C^6H^2Cl^3.CH^2.C^2H^3O^2 + KCl.$$

La présence de 3 atomes de chlore amoindrit considérablement les fonctions alcooliques de ce composé qui, sous l'influence d'une solution d'acide chromique fournit l'acide trichlorobenzoïque.

Les auteurs terminent en mentionnant plusieurs autres dérives benzoïques chlorés. L'*acide tétrachlorobenzoïque* s'obtient en chauffant à 280° avec de l'eau l'hepachlorotoluol $C^6HCl^4.CCl^3$. Son sel barytique cristallise en fines aiguilles. L'acide libre fond à 187°.

L'*aldéhyde* de cet acide paraît se former lorsqu'on traite par l'eau à 280° l'hexachlorotoluol $C^6HCl^4.CHCl^2$.

L'*alcool tétrachlrobenzylique* $C^7H^4Cl^4O$ se produit lorsqu'on chauffe à 180° le chlorure $C^6HCl^4.CH^2Cl$ avec de l'alcool absolu et de l'acétate de potasse. Cet alcool cristallise dans l'eau bouillante.

L'*alcool pentaehlorobenzylique* $C^6Cl^5.CH^2HO$ s'obtient de même avec le chlorure $C^6Cl^5CH^2Cl$; il cristallise, dans un mélange de benzine et d'alcool absolu, en fines aiguilles incolores, fusibles à 193°; il est insoluble dans l'alcool absolu froid et dans l'eau bouillante. L'acide chromique l'oxyde complète- ment sans donner d'acide.

Dérivés benziques du toluène,
par MM. F. BEILSTEIN et A. KUHLBERG (1).

Les auteurs ont fait voir que le produit final de la chloruration du toluène par $SbCl^5$ est du perchlorobenzol. Ce dédoublement du toluène peut s'effectuer encore autrement. Lorsqu'on fait passer du chlore dans le pentachlorotoluol $C^6HCl^4.CH^2Cl$ bouillant à 296° on obtient à la distillation fractionnée, entre 280 et 290°, un liquide qui fournit des cristaux fusibles à 84°, que les auteurs avaient regardés comme du toluène hexachloré: c'est en réalité la *benzine pentachlorée* de M. Jungfleisch, un peu impure, fusible à 74° et bouillant à 270°. De même

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 529.

dans la préparation du toluène hexachloré $C^6HCl^3.CCl^3$ par le toluène trichloré $C^6HCl^3.CH^3$, les auteurs ont obtenu une portion passant à 240-250° et fournissant des cristaux fusibles à 139°. Ces derniers ne sont pas du toluène pentachloré, mais de la benzine tétrachlorée bouillant, d'après M. Jungfleisch à 240° et fusible à 139°.

Sur l'éthylphénol,
par MM. F. BEILSTEIN et A. KUHLBERG (1).

MM. Fittig et Kiezow (2) ont obtenu de l'éthylphénol par l'action de la potasse sur l'éthylphénylènesulfite de potassium; les auteurs ont répété la même réaction et sont arrivés sensiblement aux mêmes résultats. Ils ont obtenu de l'éthylphénol solide bouillant de 214 a 215° et fusible à 46°, et un éthylphénol liquide, bouillant à 212°, qui ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant.

L'acide éthyle-para-(méta?)-oxybenzoïque $C^9H^{10}O^3$, prend naissance quand on soumet l'éthylphénol à l'action du sodium et de l'acide carbonique; l'acide dérivant de l'éthylphénol solide fondait de 118 à 120° et secolorait en violet par le perchlorure de fer; le point de fusion de l'acide préparé au moyen du phénol liquide était situé vers 116°. Les sels de baryte de ces deux acides étaient très-solubles et les acides reprécipités fondaient à la même température (115 à 117°).

Ces expériences laissent encore indécise la question de savoir si l'éthyphénol liquide est un isomère du solide ou si c'est simplement de l'éthyphénol maintenu à l'état liquide par un peu d'humidité, comme M. Fittig l'avait supposé. Cependant le fait suivant paraît plaider contre cette supposition: en distillant de l'éthylphénol solide avec de l'eau, on obtient un liquide qui, exposé à l'air, se solidifie aussitôt que toute l'eau s'est évaporée; les auteurs ne sont jamais parvenus à solidifier l'éthylphénol liquide dans de pareilles circonstances.

Les derniers travaux sur la tyrosine font supposer que sa constitution peut être exprimé par une des formules suivantes:

$$\text{I.}\quad C^6H^2\begin{cases}OH\\AzH^2\\C^2H^5\\CO^2H.\end{cases}\qquad\qquad \text{II.}\quad C^6H^3\begin{cases}O.C^2H^5\\AzH^2\\CO^2H.\end{cases}$$

Dans le but d'arriver à un corps de la formule I, les auteurs ont essayé de préparer l'acide *nitréthoparoxybenzoïque*, en traitant l'acide éthoparoxybenzoïque et l'éthoparoxybenzoate d'éthyle par l'acide

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 461 (1869).
(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XII, p. 393 (1869).

nitrique fumant; ils ne sont pas arrivés au résultat voulu, mais ils ont obtenu dans le premier cas du dinitrophénate d'éthyle

$$C^6H^3(AzO^2)^2.O.C^2H^5$$

identique avec celui de M. Cahours; dans le second cas, un mélange de dinitro- et de trinitro-éthoparoxybenzoate d'éthyle.

Sur l'ortho-xylène, nouvel isomère de la diméthyl-benzine, par MM. P. BIEBER et R. FITTIG (1).

M. Fittig a démontré l'identité (2) des triméthylbenzines préparées en partant du méthyltoluène et de celle dérivant de l'isoxylène (3).

Dans l'isoxylène les deux méthyles sont substitués à deux atomes d'hydrogène désignés en acceptant la formule de la benzine de M. Kekulé, par les chiffres (1,3); dans le méthyltoluène, au contraire, ils remplacent l'hydrogène aux places (1,4). La triméthylbenzine ou le pseudocumène a, par conséquent, une constitution exprimée par le symbole (1,3,4). Ce carbure d'hydrogène a fourni à l'oxydation deux acides de la formule $C^9H^{10}O^2$, les acides xylique et paraxylique, le premier de ces acides est identique à l'acide xylique que M. Kelulé (4) a préparé par l'action du sodium et de l'acide carbonique sur le xylène (du goudron de houille) bromé.

Pour établir la constitution des acides xylique et paraxylique, les auteurs les ont distillés avec de la chaux.

L'acide xylique se décompose à une température assez basse sous l'influence de la chaux et fournit de l'isoxylène bouillant de 137 à 138°; la réaction est très-nette et le carbure est parfaitement pur après une distillation sur le sodium ; il fournit le dérivé trinitré, fusible à 177°, très-caractéristique pour l'isoxylène; il ne s'oxyde pas par l'acide nitrique, l'acide chromique le transforme facilement en acide isophtalique.

En chauffant l'acide paraxylique avec de la chaux, les auteurs ont obtenu une nouvelle diméthylbenzine, isomère avec le méthyltoluène et l'isoxylène, à laquelle ils assignent le nom *ortho-xylène*. La décomposition de l'acide paraxylique se fait à une température beaucoup plus élevée que celle de l'acide xylique; néanmoins la réaction est très-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 494 (1869).

(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. xi, p. 82 (1869).

(3) Le xylène du goudron de houille est un mélange de méthyltoluène et d'isoxylène; ce dernier en forme la majeure partie (Fittig, *Bulletin de la Société chimique* [2], t. xii, p. 306 (1869).

(4) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. vi, p. 47 (1866).

nette et le carbure est pur après une distillation sur le sodium; il bout de 140 à 141°. La réaction d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique le distingue nettement des deux diméthylbenzines connues; tandis que l'isoxylène et le méthyltoluène fournissent très-facilement des dérivés trinitrés cristallisables, dont l'un fond à 177° et l'autre à 137°, l'action du mélange des deux acides sur l'ortho-xylène ne donne que très-difficilement des corps nitrés solides; si l'on chauffe pendant 6 à 9 heures avec un grand excès du mélange on obtient, en versant la solution dans l'eau, une masse pâteuse qui se solidifie peu à peu. Si l'on dissout cette masse dans l'alcool, après l'avoir lavée avec une solution de carbonate de sodium et avec de l'eau, et si l'on fait évaporer la solution, on obtient d'abord de petits cristaux incolores fusibles à 55° et ensuite un corps huileux.

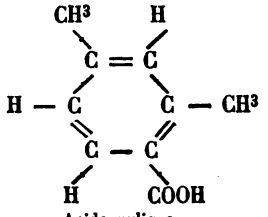
L'acide nitrique étendu n'attaque l'orthoxylène que difficilement; il se forme un acide $C^8H^8O^2$ isomère avec les acides toluique et isoluique que les auteurs nomment acide *ortho-toluique*. Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude et cristallise en longs cristaux transparents aciculaires qui fondent à 102°.

Ses sels de calcium $(C^8H^7O^2)^2Ca + 2H^2O$ et de baryum $(C^8H^7O^2)^2Ba$ sont très-solubles dans l'eau et cristallisent en fines aiguilles.

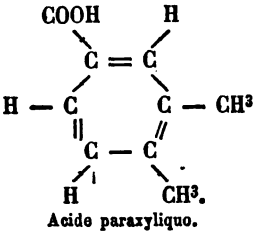
Un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu oxyde l'ortho-xylène très-lentement; dans cette oxydation, il ne se forme pas d'acide organique soluble dans l'éther; de l'acide phtalique aurait pu prendre naissance, mais les auteurs se sont assurés que ce dernier se décompose très-facilement par l'acide chromique en dégageant de l'acide carbonique.

Dans l'ortho-xylène, les deux méthyles se trouvent aux places (1,2).

D'aprés ces faits, la constitution des acides xylique et paraxylique peut être réprésentée par les formules :



Acide xylique.



Acide paraxyliquo.

Sur les xylidines isomériques,
par MM. A. W. HOFMANN et C. A. MARTIUS (1).

En soumettant à des distillations fractionnées les produits supérieurs de l'aniline du commerce, et soumettant les sels de ces bases à des cristallisations, les auteurs sont arrivés à préparer quelques composés purs, notamment de la xylidine bouillant à 212°; seule ou associée à la toluidine, elle ne donne pas de produits colorés sous l'influence des actions oxydantes; elle donne au contraire un beau rouge cramoisi lorsqu'on l'associe à l'aniline. Pour connaître la constitution de cette xylidine et savoir si elle dérive de la diméthylbenzine ou de l'éthylbenzine, ils ont préparé la xylidine en partant de la benzine éthylée qu'ils ont nitrée, puis amidée. La base ainsi obtenue bout à 212° et possède l'odeur de l'aniline obtenue par l'indigo; mais, malgré son point d'ébullition, elle est très-différente de la xylidine précédente. Elle s'en distingue par son odeur et par la solubilité beaucoup plus grande de ses sels; bien plus, elle ne donne pas de produits colorés, même lorsqu'on l'associe à l'aniline. Reste à déterminer si la diméthylbenzine fournit une xylidine identique avec celle du goudron de houille.

La cumidine seule, ou associée à l'aniline, ne fournit pas de matières colorantes sous l'influence des agents habituels.

Les auteurs n'ont pas encore pu retirer l'isomère de cette base, à l'état de pureté, des queues d'aniline.

Sur l'acide éthylbenzoïque,
par MM. T. E. THORPE et A. KEKULÉ (2).

Les auteurs ont obtenu cet acide par l'action simultanée du sodium et du gaz carbonique sur l'éthylbenzine bromée. Ainsi préparé, il est identique avec celui décrit par M. Fittig. Il cristallise dans l'eau bouillante en petites lames moins solubles que l'acide benzoïque; il fond à 110-111° et commence déjà à se sublimer au-dessous de cette température. Il fond lorsqu'on le chauffe avec une quantité d'eau bouillante insuffisante pour le dissoudre. Il se dissout aisément dans l'alcool et l'éther; l'acide, cristallisé dans l'alcool, fond à une température de 3 ou 4° inférieure. Le sel barytique $(C^9H^9O^2)^2Ba + 4H^2O$ cristallise difficilement en lamelles minces; il se dissout dans 45 parties d'eau froide et dans beaucoup moins d'eau bouillante; il perd toute son eau sur l'a-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 411.
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 421.

cide sulfurique. Le sel de cuivre forme un précipité amorphe, bleu-verdâtre.

Sur les dérivés nitrés et amidés du cyanure de naphtyle, par M. A. WELKOW (1).

L'auteur a préparé les dérivés nitrés des deux cyanures de naphtyle isomériques α et β. Le dérivé nitré α cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes fusibles à 81° et se concrétant à 74°. Le dérivé nitré du cyanure β cristallise en lamelles d'un blanc jaunâtre. Tous deux renferment $C^{10}H^6(CAz)(AzO^2)$. Le dérivé nitré α fournit par réduction une amine dont le chlorhydrate renferme $C^{10}H^6(CAz)(AzH^2).HCl$; l'auteur n'a obtenu cette base qu'à l'état liquide, mais elle doit sans doute être solide; c'est sans aucun doute le *naphtylonitrile amidé*.

Sur quelques dérivés de l'anéthol, par M. A. LADENBURG (2).

L'auteur avait assigné à l'anéthol la formule :

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\C^3H^5\end{cases} \text{ (3).}$$

Les réactions suivantes viennent confirmer ce résultat.

Action de la potasse sur l'anéthol. En chauffant l'anéthol avec de la potasse, l'auteur a obtenu le phénol correspondant, l'anol

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\C^3H^5\end{cases}$$

Ce corps ne se forme qu'en petite quantité; il est précipité de sa solution potassique par l'acide chlorhydrique sous forme de flocons jaunes, solubles dans l'eau bouillante et cristallisant de cette solution en paillettes brillantes. Il fond à 92°,5; son point d'ébullition est situé vers 250°. Ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; il paraît s'altérer à l'air.

Action du perchlorure de phosphore. L'auteur a traité l'anéthol par le perchlorure de phosphore, espérant remplacer l'oxyméthyle CH^3O par Cl et obtenir le corps

$$C^6H^4\begin{cases}Cl\\C^3H^5\end{cases};$$

mais le perchlorure réagit comme du chlore libre, d'après l'équation

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 407.
(2) *Deutsche chemische Gesellschraft*, t. II, p. 371. Juillet 1869.
(3) *Comptes rendus*. 16 juillet 1866.

$$[illegible] = [illegible] = [illegible]$$

[illegible] qui se solidifie à une [illegible] vers [illegible] avec une légère [illegible]

[illegible] de l'acide [illegible] Cette dernière substance [illegible] particulière agréable; elle est [illegible] dans l'eau et ne précipite pas la solution ammoniacale de [illegible] d'argent.

L'anéthol chloré est un corps [illegible] l'acétate de potassium ne l'attaque pas, même à une température très élevée; il se décompose [illegible] l'influence de l'acétate d'argent, mais cette décomposition est [illegible] à la distillation du produit de la réaction, presque tout passe à la température d'ébullition de l'anéthol chloré; une partie du liquide distille cristallisé. Le corps cristallisé est de l'acide anisique

$$C^{14}H^{6}\frac{C^{2}H^{3}}{C^{2}H^{3}}$$

[illegible]

Action de l'hydrogène naissant et du brome sur l'anéthol. L'anéthol paraît se combiner à 2 équivalents d'hydrogène, mais l'auteur n'a pas encore [illegible] à séparer le produit hydrogéné du corps non altéré.

[illegible] brome dans une solution éthérée d'anéthol, la couleur [illegible] sans dégagement d'acide bromhydrique; après [illegible] une masse cristalline déliquescente, [illegible] de l'acide bromhydrique. Ce corps cristallise en belles [illegible], [illegible] à 75°, de la formule $C^{14}H^{12}Br^{2}O$.

De l'action du bioxyde d'azote sur le terpène.

par M. N. BUNGE (1).

M. Cahours, en faisant agir le bioxyde d'azote sur le terpène de l'essence de fenouil amer, a obtenu un composé qui renferme $C^{13}H^{24}(AzO)^{4}$. L'auteur a repris cette étude pour voir si ce dérivé constitue bien un composé nitrosé.

Cette combinaison ne se forme pas avec le bioxyde d'azote pur, il faut le contact de l'air. Le peroxyde d'azote pur est vivement absorbé par l'essence de fenouil, mais sans produire de composé cristallisé. Si l'on agite l'essence avec une solution d'azotite de potassium à la-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v. p. 579.

quelle on ajoute peu à peu de l'acide acétique, la couche oléagineuse se transforme en une masse cristalline formée de petites aiguilles. Ces dernières sont identiques avec le composé de M. Cahours, mais l'auteur leur assigne la formule $C^{10}H^{15}(Az^2O^3)$.

L'essence de térébenthine et le terpène du copahu ne donnent pas cette combinaison.

L'essence de fenouil traitée par du peroxyde d'azote impur, obtenu par la calcination de l'azotate de plomb mélangé de chlorure, fournit une poudre cristalline dont la quantité augmente par l'addition d'alcool. Ce corps est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther, un peu dans les hydrocarbures. Il renferme $C^{10}H^{14}AzO^2Cl$. Le terpène du copahu fournit un dérivé analogue.

Sur l'aldéhyde anisique,
par M. Arnold ROSSEL (1).

Pour préparer l'aldéhyde anisique, l'auteur a suivi une méthode indiquée par M. Staedeler (2), qu'il a légèrement modifiée.

Anisoïne. On a ajouté de l'aldéhyde anisique à une solution de cyanure de potassium dans l'alcool faible et l'on a abandonné pendant trois mois le mélange à lui-même; il ne s'était formé aucun dépôt cristallin. On a alors ajouté de l'eau jusqu'à la formation d'un trouble; la cristallisation a commencé après plusieurs jours. On a comprimé les cristaux entre des doubles de papier buvard et on les a fait recristalliser dans l'alcool. Le corps ainsi purifié possède la formule $C^{16}H^{16}O^4$ et forme des prismes hexagonaux, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles de 109 à 110°.

Cette substance est à l'aldéhyde anisique ce que la benzoïne est à l'essence d'amandes amères; l'auteur la nomme pour cela *anisoïne*. Ce nom a été déjà donné à un corps isomère avec l'anéthol fusible vers 140°; mais l'auteur propose pour ce dernier le nom d'anéthoïne.

L'anisoïne se dissout en vert clair dans l'acide sulfurique après avoir passé par une coloration rouge; quand on chauffe cette solution, on la voit se colorer d'abord en jaune et ensuite en rouge pourpre. Cette réaction est très-caractéristique.

La potasse alcoolique dissout l'anisoïne en violet; cette coloration

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 25 (nouv. série, t. LXXV), 1869.

(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. X, p. 151, 1868. M. Staedeler a établi la formule $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OCH^3\\C^3H^5\end{matrix}\right.$ pour l'anéthol; nous ferons remarquer que la même formule a été déjà développée deux ans avant par M. Ladenburg. (*Comptes rendus*, 1er juillet 1866.)

disparaît par une ébullition avec un excès de potasse. Comme l'auteur n'avait qu'une très-petite quantité de matière à sa disposition, il n'a pas pu isoler l'acide corrrespondant à l'acide benzilique.

Hydranisoïne et isohydranisoïne (1). Si l'on fait agir de l'amalgame de sodium sur un mélange d'aldéhyde anisique et d'eau, on n'observe pas de dégagement d'hydrogène; il se forme une masse pâteuse qui renferme deux substances qu'on sépare au moyen de l'éther, l'une étant peu soluble.

Le corps peu soluble dans l'éther ressemble à la cholestérine et cristallise dans l'alcool en tables rhombiques (angles de 123 et 57°) fusibles vers 168° (M. Saytzeff donne 172°); il possède une composition exprimée par la formule $C^{16}H^{18}O^4$; il résulte de la fixation de deux atomes d'hydrogène sur deux molécules d'aldéhyde anisique. Pour indiquer son analogie avec l'hydrobenzoïne, l'auteur le nomme hydranisoïne.

L'acide sulfurique concentré colore les cristaux en noir et les dissout ensuite, en formant un liquide bleu qui devient bientôt rouge.

L'hydranisoïne, oxydée par l'acide chromique, donne de l'aldéhyde anisique et de l'acide anisique.

Le corps très-soluble dans l'éther cristallise de cette solution en fines aiguilles; il se dépose d'une solution alcoolique sous forme de petits prismes qui fondent à 110°. Ce corps, l'isohydranisoïne, possède la composition et les réactions du premier; il ne diffère que par ses propriétés physiques.

En faisant agir l'amalgame de sodium sur l'aldéhyde anisique en l'absence de l'eau, l'auteur a obtenu, à côté de l'hydranisoïne et de l'isohydranisoïne, une petite quantité d'une substance qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 115° et de l'acide anisique.

Désoxyanisoïne. Ce corps prend naissance en faisant bouillir l'hydranisoïne ou l'isohydranisoïne avec de l'acide sulfurique étendu. Il se présente sous forme d'aiguilles réunies en faisceaux, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther; il fond à 95° et une fois fondu, il reste en surfusion. La désoxyanisoïne, $C^{16}H^{18}O^3$, correspond à la désoxybenzoïne de M. Zinin; elle s'est formée d'après l'équation :

$$\underset{\text{Hydranisoïne.}}{C^{16}H^{18}O^4} = H^2O + \underset{\text{Désoxyanisoïne.}}{C^{16}H^{16}O^3}$$

L'auteur entre dans des considérations théoriques suggérées par M. Staedeler, sur la constitution de la benzoïne et de ses dérivés, et sur

(1) Ces corps ont été déjà préparés par MM. Saytzeff et Samosadsky. (*Bulletin de la Société chimique* [2], t. IX, p. 499, et t. XII, p. 302.) L'auteur ne cite pas ce travail.

l'analogie de ces substances avec la série glycolique (1) ; il assigne par exemple au stilbène, à l'hydrobenzoïne et à la benzoïne les formules :

$$\begin{array}{l} C(C^6H^5)^2 \\ \| \\ C.H^2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} C(C^6H^5)^2OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C(C^6H^5)^2OH \\ | \\ COH \end{array}$$

L'hydranisoïne aura par conséquent pour formule :

$$\begin{array}{l} C(C^6H^4.OCH^3)^2OH \\ | \\ CH^2.OH. \end{array}$$

Aldéhyde anisique et chlorure d'acétyle. Par l'action du chlorure d'acétyle sur l'essence d'amandes amères, M. Bertagnini a obtenu de l'acide cinnamique ; dans le but de préparer un acide correspondant, l'auteur a chauffé un mélange de chlorure d'acétyle et d'aldéhyde anisique à 150°. Le produit de la réaction est un corps noir, insoluble dans l'eau, l'ammoniaque, la soude, l'alcool et l'éther.

D'après les analyses de l'auteur, il possède la formule $C^{18}H^{14}O^3$ et l'équation suivante explique sa formation :

$$2C^8H^8O^2 + C^2H^3OCl = HCl + 2H^2O + C^{18}H^{14}O^3.$$

L'auteur le nomme *anishumine*.

Sur la sanguinarine, ses propriétés et sa composition, par M. H. NASCHOLD (2).

La sanguinarine, qui est identique avec la chélérythrine, a été trouvée par Dana dans la racine de *sanguinaria canadensis*, et par Probst et par Polex dans la grande chélidoine. On a successivement attribué à cet alcaloïde les formules $C^{37}H^{16}AzO^8$ (Schiel), $C^{38}H^{17}AzO^8$ (Limpricht),

(1) M. E. Grimaux a déjà établi en 1867 (*Bulletin de la Société chimique* [2], t. VII, p. 378) les relations de la série du glycol avec celle de l'hydrobenzoïne, et il a assigné au stilbène, à l'hydrobenzoïne et à la benzoïne les formules :

$$\begin{array}{l} C.H(C^6H^5) \\ | \\ CH(C^6H^5) \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH(C^6H^5).OH \\ | \\ CH(C^6H^5).OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH(C^6H^5)OH \\ | \\ C.(C^6H^5)O \end{array}$$

Ces formules nous paraissent mieux exprimer la constitution de ces corps que celles de M. Staedeler. En effet, on ne comprend pas comment un carbure de la formule

$$\begin{array}{l} C(C^6H^5)^2 \\ CH^2 \end{array}$$

pourrait se former par l'action du sodium sur le chlorobenzol $Cl^2.CH.C^6H^5$ (cette réaction donne, d'après M. Limpricht, du stilbène). La formule de M. Grimaux, au contraire, rend compte de ce fait. La même difficulté se présente pour expliquer la formation des autres composés benziliques. M. Staedeler a été probablement conduit à admettre les formules citées, pour faire de l'acide benzilique un acide glycolique substitué ; mais, comme l'acide benzilique ne se forme pas par l'oxydation directe de l'hydrobenzoïne, sa constitution n'est pas encore établie.

A. H.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 385 (1869), n° 7.

$C^{38}H^{15}AzO^{8}$ (Gorup-Besanez) et $C^{36}H^{17}AzO^{8}$ (Gerhardt et autres), $C = 6$; $O = 8$, etc.

L'auteur a repris l'étude de ce composé, qu'il extrait en traitant la racine pulvérisée par de l'alcool à 98-99°, évaporant l'alcool et reprenant l'extrait par l'eau qui sépare une résine brune; la solution aqueuse, additionnée d'ammoniaque, laisse précipiter la sanguinarine, qu'on lave à l'eau ammoniacale et qu'on dissout dans l'éther; l'addition d'acide sulfurique à la solution éthérée en précipite du sulfate de sanguinarine, qu'on lave à l'éther et qu'on redissout ensuite dans de l'eau pour en précipiter l'alcaloïde purifié.

La sanguinarine, précipitée de ses sels par l'ammoniaque, forme une poudre floconneuse blanche; la solution alcoolique bouillante la laisse déposer à l'état cristallin. Elle ne perd pas de poids à 100-110°; à 160-165°, elle fond, puis se colore de plus en plus et se boursoufle en émettant des vapeurs dont l'odeur rappelle l'aniline. La sanguinarine cristallisée a pour formule, d'après l'auteur, $\mathrm{C}^{17}H^{15}Az\mathrm{O}^{4}$. Le dosage de l'azote a été fait par la méthode de M. Dumas, celle de Will et Varrentrapp ayant donné des résultats très-défectueux.

Chlorhydrate de sanguinarine. On l'obtient en saturant par du gaz chlorhydrique la solution éthérée de la base libre et lavant à l'éther le précipité volumineux rouge qui se dépose après quelques heures. Desséché, ce sel est d'un rouge cinabre; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool; il donne, avec l'ammoniaque, un précipité blanc. Sa composition s'accorde avec la formule $\mathrm{C}^{17}H^{15}Az\mathrm{O}^{4}.HCl + H^{2}\mathrm{O}$. Ce sel se décompose totalement à 127°, comme on le verra plus loin.

Le *chloroplatinate* $\mathrm{C}^{17}H^{15}Az\mathrm{O}^{4}.HCl.PtCl^{2}$ se précipite en flocons jaune orange par l'addition de chlorure de platine à la solution alcoolique du chlorhydrate; il se dissout dans l'eau bouillante.

Le *platinocyanure*, séché dans le vide, renferme

$$4(\mathrm{C}^{17}H^{15}Az\mathrm{O}^{4}.HCy.PtCy) + \mathrm{C}^{17}H^{15}Az\mathrm{O}^{4}HCy\,;$$

on l'obtient en ajoutant une solution de platinocyanure de potassium en excès à une solution aqueuse de chlorhydrate de sanguinarine; il forme un précipité amorphe, jaune orange, à peu près insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Si l'on ajoute le platinocyanure de potassium à une solution sulfurique acide et chaude de sanguinarine, on obtient par le refroidissement des cristaux microscopiques jaunes, qui paraissent être le platinocyanure normal, $\mathrm{C}^{17}H^{15}Az\mathrm{O}^{4}.HCyPtCy$.

Le *chloraurate*, obtenu en ajoutant une solution neutre de chlorure d'or à une solution alcoolique de chlorhydrate de sanguinarine, forme

un précipité floconneux brun-rouge, dense et non cristallin; il faut laver ce précipité à l'éther, car l'alcool finit par le dissoudre. L'éther lui-même paraît l'altérer. Ce précipité est soluble dans l'acide acétique, lorsqu'il est humide. Sa composition

$$4(\mathrm{C^{17}H^{15}AzO^{4}.HCl.AuCl^{3}}) + \mathrm{C^{17}H^{15}AzO^{4}.HCl}$$

est semblable à celle du platinocyanure; néanmoins, la dessiccation l'altérant, cette composition n'est pas établie avec certitude. Si l'on prépare le chloraurate en employant une solution acide de sanguinarine, on obtient un précipité floconneux orange pâle, différent du précédent.

L'*iodomercurate*, obtenu avec des solutions neutres, forme un précipité volumineux, d'un rouge vif, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool absolu bouillant; il renferme

$$4(\mathrm{C^{17}H^{15}AzO^{4}.HI.HgI^{2}}) + \mathrm{C^{17}H^{15}AzO^{4}.HI}.$$

Si l'on opère avec une solution acide de sanguinarine, on obtient un précipité formé d'aiguilles entrecroisées qui n'a pas été analysé.

Le *sulfate de sanguinarine* est insoluble dans l'éther, assez peu soluble dans l'eau froide; cette solution n'est pas troublée par l'alcool, mais par l'acide sulfurique étendu qui diminue la solubilité du sulfate.

Propriétés de la sanguinarine. La sanguinarine, précipitée par la potasse, est blanche et amorphe; précipitée par les carbonates alcalins, elle est d'un jaune orange. Elle cristallise dans l'alcool bouillant en mamelons blancs, formés d'aiguilles opaques; l'alcool froid n'en dissout que 1/390. L'éther l'abandonne à l'état d'une masse visqueuse, se prenant peu à peu en masse cristalline et devenant opaque par l'addition d'alcool absolu; c'est probablement un hydrate. Elle est soluble dans l'alcool amylique, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, le pétrole, auxquels elle communique une fluorescence violette qui ne s'observe presque pas pour les sels, à cause de leur coloration. Elle est sans action sur la lumière polarisée; son spectre d'absorption a beaucoup de ressemblance avec celui du bichromate de potasse.

Les sels de sanguinarine sont insolubles dans l'éther, ce qui facilite leur préparation. Les acides carbonique et sulfhydrique ne précipitent ni ne colorent les solutions de sanguinarine. Chauffée avec une solution de sel ammoniac, la sanguinarine déplace de l'ammoniaque et donne naissance à un sel double qui cristallise par le refroidissement en aiguilles jaunes. Les sels de chaux, de plomb, de cuivre ne sont pas précipités par la sanguinarine, mais les solutions fournissent des cristaux qui paraissent être des sels basiques doubles. On obtient des chlo-

rures doubles de sanguinarine avec les chlorures de zinc, d'étain, etc., en ajoutant ces derniers à une solution alcoolique de chlorhydrate de sanguinarine. La solution aqueuse de sulfate de sanguinarine est tout à fait décolorée par le noir animal, par suite de l'absorption de la base; l'acide seul reste en solution.

Décomposition de la sanguinarine. L'acide sulfurique la décompose en se colorant en jaune, puis, à chaud, en brun verdâtre. L'acide azotique l'attaque difficilement en donnant un acide nitré cristallisable, différent des acides picrique, styphnique et chrysamique. Le chlore occasionne, dans la solution de ses sels, un précipité volumineux jaune; la liqueur filtrée, qui est acide, dégage de l'ammoniaque par l'action de la soude; le produit solide est peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique une saveur astringente; c'est un composé chloré et azoté. Les agents d'oxydation, bichromate et permanganate de potasse, bioxyde de plomb, décomposent la sanguinarine.

Lorsqu'on chauffe longtemps à 100° le chlorhydrate de sanguinarine, il se colore en brun, perd de l'acide chlorhydrique et laisse un résidu insoluble dans l'eau, soluble en partie dans l'acide acétique concentré. L'eau précipite de cette solution un corps exempt de chlore, incomplétement soluble dans l'éther, auquel il communique une belle fluorescence bleue. Le même sel éprouve une décomposition analogue lorsqu'on le chauffe à 150° avec un excès d'acide chlorhydrique.

La sanguinarine, traitée par une solution alcoolique bouillante de potasse et du zinc, donne des vapeurs ammoniacales, et il se forme un nouvel alcaloïde, dont la solution alcoolique est incolore et possède une fluorescence bleue.

Sur la colophonine et l'hydrate de colophonine, par M. Charles R. C. TICHBORNE (1).

En soumettant la colophane à la distillation sèche, on obtient des gaz (gaz des marais, éthylène, butylène) et un liquide épais (74 p. % du poids de la colophane) qui fournit à la rectification 5 à 6 p. % d'un liquide jaune mobile, bouillant vers 135°, connu sous le nom de « vive essence. » On admet généralement dans cette essence la présence d'un corps oxygéné, qui donne une coloration verte avec les acides. D'après les recherches de l'auteur, l'essence récemment préparée, ou celle qui a été lavée à l'eau, ne montre pas cette réaction. Mais, dans ce dernier cas, l'eau qui a servi au lavage laisse, après évaporation, un corps cristallisé donnant la réaction verte d'une manière très-nette.

(1) *Chemical News*, t. xx, p. 38 (1869).

Pour préparer une plus grande quantité de cette substance cristalline, l'auteur a laissé une grande quantité de l'essence (10 litres) pendant un an dans un flacon incomplétement bouché. Après ce temps, il a lavé l'essence à l'eau et il a évaporé la solution aqueuse.

L'hydrate de colophonine, nom donné par l'auteur à cette substance, est blanc, inodore et d'une saveur sucrée ; il se dissout facilement dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme et le chlorure de carbone ; il est moins soluble dans la benzine froide et dans l'essence. Il cristallise dans l'eau en longs prismes de la formule $C^{10}H^{22}O^3 + H^2O$. Il s'effleurit dans une atmosphère sèche, mais il se volatilise en même temps sensiblement. Il fond par la chaleur et se volatilise ; en même temps, il perd une partie de son eau ; par une fusion prolongée, on peut le déshydrater complétement, et on obtient alors le corps $C^{10}H^{22}O^3$.

Le brome réagit avec une telle violence sur l'hydrate, qu'il le carbonise ; en solution, il réagit moins énergiquement, et il paraît former un dérivé tétrabromé liquide.

Les colorations vertes que l'hydrate de colophonine donne avec les acides (sulfurique, phosphorique, arsénique, citrique et tartrique) sont très-caractéristiques ; ces colorations apparaissent quand on traite l'hydrate par un excès d'acide et qu'on ajoute de l'alcool. Dans de certaines conditions, l'acide chlorhydrique donne la même réaction, mais si on le laisse réagir pendant une demi-heure sur l'hydrate, avant de verser la solution dans l'alcool, on obtient une coloration rouge. En prolongeant l'action de l'acide chlorhydrique, on passe par différentes teintes de violet pour arriver finalement à un bleu indigo très-pur.

Les solutions vertes montrent un spectre d'absorption ; toute la partie bleue et violette du spectre est absorbée, et l'intensité du rouge et de l'orangé est diminuée considérablement ; en même temps, on voit une bande noire dans le rouge et une seconde entre l'orangé et le jaune.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur la nature chimique du vert d'aniline, par MM. A.-W. HOFMAN et Charles GIRARD (1).

On appelle *vert à l'iode* un produit secondaire qui se forme dans la fabrication des matières colorantes engendrées par la méthylation et

(1) Un extrait de ce travail, ne rendant compte que de la composition du vert à l'iode, a déjà paru dans le numéro de février 1870, p. 171.

l'éthylation de la rosaniline, et connues dans l'industrie sous le nom de *violets Hofmann*. C'est surtout dans la production des couleurs méthyliques que le vert à l'iode prend naissance. La première observation du vert à l'iode remonte à la découverte des violets méthyliques, mais elle se bornait alors à la remarque de l'auréole verte qui entoure la tache violette laissée sur un papier non collé, par le produit brut de l'action de l'iodure méthylique sur la rosaniline. Tous les efforts tentés pour isoler cette substance verte sont restés infructueux tant qu'on a travaillé sur une petite échelle. Il était encore une fois réservé à l'industrie, qui a déjà si souvent contribué à faciliter la solution des problèmes scientifiques, d'aplanir les difficultés qui entravent l'étude de ce nouveau corps en séparant en premier lieu le vert du violet, et en précisant ensuite les conditions de sa formation, de manière à permettre son application industrielle.

FABRICATION DU VERT A L'IODE.

Les matériaux employés généralement sont l'acétate de rosaniline, l'iodure de méthyle et l'alcool méthylique, à l'état de pureté parfaite. Les proportions suivies varient entre des limites assez larges; on obtient des résultats satisfaisants en employant :

1 partie d'acétate de rosaniline;
2 parties d'iodure méthylique;
2 parties d'alcool méthylique.

On peut remplacer l'iodure méthylique par une quantité équivalente de bromure (1,3 partie); jusqu'à présent, les fabricants ont donné la préférence à l'iodure (1). La réaction s'accomplit dans de grands autoclaves en fer ou fonte émaillés, pouvant résister à une pression d'au moins 25 atmosphères. Ces appareils sont chauffés pendant huit

(1) Lorsqu'on pense à quel point le prix du brome a baissé depuis qu'on a commencé à l'extraire sur une grande échelle des sels de Stassfurt, et si on considère en outre l'équivalent peu élevé de cet élément, on est étonné que l'industrie n'ait pas encore fait des efforts plus grands pour remplacer, dans la fabrication des couleurs, l'iode par le brome. Dans cet état de choses, quelques expériences que nous avons faites dans le cours de nos recherches semblent mériter l'attention des industriels. La principale difficulté de l'emploi des bromures de méthyle et d'éthyle consiste évidemment dans les bas points d'ébullition de ces deux combinaisons (13 et 40°), qui occasionnent des pertes considérables. On peut tourner ces difficultés d'une manière très-simple, en traitant les bases à méthyler et à éthyler dans l'autoclave par le bromure d'amyle, si facile à préparer, et dont le point d'ébullition (120°) est si convenable, en présence de l'alcool méthylique ou éthylique.

Dans la première phase de la réaction, il se produit de l'alcool amylique et du bromure de méthyle ou d'éthyle, lesquels effectuent la méthylation ou l'éthylation presque aussi bien que le bromure de méthyle ou d'éthyle employés à l'état pur.

$$C^5H^{11}Br + CH^3.HO = C^5H^{11}HO + CH^3Br,$$

à dix heures à 100°, au moyen d'un double fond dans lequel circule un courant d'eau bouillante. Après ce temps la réaction est terminée, et on laisse refroidir l'autoclave qui contient alors un mélange de matières vertes et violettes dissoutes dans l'alcool méthylique; en même temps, il s'est formé une quantité notable d'acétate de méthyle et d'éther méthylique qui s'échappe avec violence lors de l'ouverture des autoclaves. Ayant enlevé par la distillation les produits volatils, on met à profit la différence de solubilité dans l'eau des différentes matières engendrées pour les séparer.

Pour cela, la masse demi-pâteuse restant dans l'autoclave est versée peu à peu dans une grande quantité d'eau bouillante. Le vert se dissout entièrement, tandis que les matières violettes restent insolubles, à l'exception d'une petite quantité qui est entraînée à la faveur de l'excès d'acide libéré dans la réaction; le résidu violet est séparé par filtration. Pour précipiter la petite quantité de violet soluble, on ajoute à la liqueur du chlorure de sodium, et on sature l'acide libre par le carbonate de soude; afin de s'assurer que la saturation est complète, on prélève un peu de la liqueur, on la filtre, et on substitue au papier de tournesol un mouchet de soie. Aussitôt qu'on obtient une nuance verte sans mélange de violet ou de bleu, on cesse d'ajouter du carbonate de soude, la saturation du violet étant achevée.

La liqueur, complétement refroidie, est encore une fois filtrée sur des filtres de sable, puis précipitée par une dissolution saturée à froid d'acide picrique aqueux. Le picrate de vert étant peu soluble dans l'eau, on le recueille par filtration, on le lave légèrement et on le laisse égoutter. Le produit est livré à l'état de pâte au commerce.

Les matières violettes résultant comme produit secondaire de ces différentes manipulations ne sont pas perdues, on le pense bien; comme elles se précipitent à l'état d'iodure, elles sont transformées par un traitement à l'hydrate de sodium en bases correspondantes, lesquelles peuvent être soumises encore dans les conditions convenables à l'action de l'iodure de méthyle pour produire de nouvelles quantités de vert à l'iode.

PRÉPARATION DU VERT A L'IODE A L'ÉTAT CRISTALLISÉ.

Pour préparer le vert à l'iode à l'état cristallisé, il suffit d'apporter de légères modifications au procédé déjà décrit. En premier lieu, on versera le produit coloré de la réaction dans une quantité d'eau bouillante beaucoup plus petite, ensuite on ajoutera, après l'addition du sel marin, une proportion beaucoup plus grande de carbonate de

soude pour assurer la précipitation complète des matières violettes, même au risque de sacrifier une petite quantité de matière verte, laquelle est facilement altérée par un excès de carbonate de soude, surtout à l'ébullition. La liqueur filtrée abandonne par le refroidissement de magnifiques aiguilles vertes. Ces cristaux sont lavés une ou deux fois avec la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le sel marin qui les souille, et enfin séchés à la température ordinaire. Afin d'obtenir les cristaux ainsi préparés dans un état propre à l'analyse, on les a dissous dans l'alcool absolu chaud et on a versé la solution filtrée dans un excès d'éther anhydre; il s'est produit ainsi un brillant précipité cristallin. Le vert a été recueilli sur un filtre, lavé à l'éther et séché sur l'acide sulfurique. Il a suffi de dissoudre de nouveau ce corps dans l'alcool chaud pour obtenir de splendides cristaux de vert chimiquement purs, rappelant par leur état les reflets des ailes de cantharides. Dans une autre préparation, la séparation du violet au moyen du sel marin et du carbonate de soude ne s'étant pas effectuée aussi complétement, on a trouvé convenable de dissoudre les cristaux obtenus en premier lieu dans l'alcool absolu, et de précipiter par l'éther anhydre; de répéter le traitement à l'alcool et à l'éther, et de dissoudre le dernier précipité obtenu au moyen de l'éther dans l'eau bouillante.

Les cristaux séparés par le refroidissement ont été séchés à la température ordinaire et soumis à une dernière cristallisation dans l'alcool chaud. Quelquefois aussi on a précipité la solution de vert telle qu'on l'obtient par le traitement du produit brut par le sel marin et le carbonate de soude, directement par l'iodure de sodium ou de potassium; le vert, presque insoluble dans une solution concentrée d'iodure de potassium, se précipite en cristaux étincelants qui sont purifiés d'après les moyens déjà indiqués.

COMPOSITION DU VERT A L'IODE.

Les nombreuses analyses faites avec différentes préparations montrent que le vert d'aniline desséché au-dessus de l'acide sulfurique est composé d'après la formule suivante :

$$C^{25}H^{33}Az^{3}O\,I^{2}\Big\} = C^{20}\,\begin{matrix}H^{16}\\(CH^{3})^{3}\end{matrix}\,Az^{3}\Big\{\begin{matrix}CH^{3}I\\CH^{3}I\end{matrix},\ H^{2}O.$$

Transformation du vert à l'iode. — Lorsqu'on verse de l'eau sur des cristaux qui ont été exposés quelques mois dans le vide, l'eau se colore en vert; en les traitant au contraire avec l'alcool, ce liquide prend une couleur bleue intense. Si maintenant on sépare

la liqueur aqueuse verte des cristaux restés insolubles, ces derniers se dissolvent dans l'alcool avec une belle couleur violette.

Cette transformation en violet se fait beaucoup plus complétement et beaucoup plus rapidement si on expose les cristaux de l'iodure à la température de l'eau bouillante; elle est instantanée à la température de 140 à 150°; dans l'aniline bouillante, par exemple, l'iodure de vert se dissout avec une magnifique couleur violette. La transition du vert au violet est accompagnée d'une perte de poids très-considérable; lorsque les auteurs ont chauffé les cristaux desséchés sur l'acide sulfurique dans un appareil distillatoire, pour reconnaître la nature de cette perte, ils ont constaté en première ligne la condensation d'un peu d'eau, suivie d'une distillation de gouttes huileuses incolores, réfractant fortement la lumière, tombant au fond de l'eau, lesquelles par leurs propriétés ont été reconnues comme de l'iodure de méthyle. Pour éloigner tous doutes, de l'ammoniaque alcoolique a été ajoutée au produit distillé : par l'évaporation, on a obtenu les cristaux caractéristiques de l'iodure de tétraméthylammonium. L'évaluation de la perte de poids montre que, par l'action de la chaleur (120°), il se dégage de 1 molécule de l'iodure desséchée au-dessus de l'acide sulfurique, exactement 1 molécule d'eau et 1 molécule d'iodure de méthyle, qu'en conséquence la transformation s'effectue selon l'équation suivante :

$$C^{20}\left\{\begin{matrix} H^{16} \\ (CH^3)^3 \end{matrix}\right. Az^3 \left\{\begin{matrix} CH^3I \\ CH^3I \end{matrix}\right., H^2O = C^{20}\left\{\begin{matrix} H^{16} \\ (CH^3)^3 \end{matrix}\right. Az^3,CH^3I + H^2O + CH^3I.$$

Le résidu violet possède, en effet, la composition que lui assigne cette formule : on l'a constaté en outre par l'analyse faite, à la fois, du résidu obtenu directement, et de la combinaison cristallisée en longues aiguilles minces préparée en traitant le résidu par l'eau et l'alcool.

L'analyse de cette substance desséchée à 120° a conduit à la formule suivante :

$$C^{24}H^{28}Az^3I = C^{20}\left\{\begin{matrix} H^{16} \\ (CH^3)^3 \end{matrix}\right. Az^3,CH^3I,$$

ce qui démontre que le sel violet est essentiellement différent de celui déjà connu, savoir : l'iodhydrate de la rosaniline triméthylique

$$C^{23}H^{26}Az^3I = C^{20}\left\{\begin{matrix} H^{16} \\ (CH^3)^3 \end{matrix}\right. Az^3,HI,$$

fait qui est prouvé, en outre, par la forme cristalline beaucoup plus prononcée, et surtout par la nuance beaucoup plus bleue que cette matière colorante communique à la soie ou à la laine.

Le vert passe au violet avec dégagement d'iodure méthylique, aussi bien quand il est fixé sur un tissu qu'à l'état libre. Il est intéressant de voir la couleur verte devenir permanente aussitôt que l'on empêche d'une façon ou d'une autre la scission de l'iodure de méthyle. Les cristaux iodurés peuvent être chauffés à la température de l'eau bouillante dans des tubes scellés à la lampe, sans que la couleur verte soit altérée.

La formation de la matière colorante bleue violacée de l'iodure du vert s'accomplit dans d'autres conditions, qui ne sont pas moins intéressantes. En faisant digérer une solution méthyl-alcoolique du vert dans des tubes scellés à la lampe pendant deux ou trois heures au bain-marie, il apparaît dans le liquide, qui est devenu d'une nuance bleu-violacé foncé, de longues aiguilles d'aspect cantharidoïde, lesquelles, étant extrêmement peu solubles dans l'alcool, même à l'ébullition, peuvent être avec facilité obtenues à l'état de pureté. Le meilleur moyen de les recristalliser est d'avoir recours à l'alcool méthylique, dans lequel elles sont un peu plus solubles. L'analyse de ces cristaux montre qu'ils ont la composition remarquable :

$$C^{26}H^{34}Az^3I^3 = C^{20}\left\{\begin{matrix} H^{16} \\ (CH^3)^3 \end{matrix}\right. Az^3\left\{\begin{matrix} CH^3I \\ CH^3I. \\ CH^3I \end{matrix}\right.$$

On voit quelquefois se former le même composé par l'action directe de l'iodure de méthyle sur la triméthylrosaniline.

A coté de ces cristaux difficilement solubles, dont la solution colore en violet avec un ton bleu foncé, il se forme un autre sel, qui donne également une teinte bleu-violacé, mais dont la nuance bleue est moins prononcée. Ce sel est extrêmement soluble dans l'alcool, mais il peut être produit à l'état cristallisé avec facilité, par l'évaporation lente de la solution alcoolique. L'analyse de ce sel a constaté la composition que l'examen des cristaux difficilement solubles avait permis d'entrevoir. Le sel soluble est le produit complémentaire du sel insoluble; il a la même composition que le produit qui se forme en chauffant l'iodure du vert à l'air, savoir :

$$C^{24}H^{28}N^3I = C^{20}\left\{\begin{matrix} H^{16} \\ (CH^3)^3 \end{matrix}\right. Az^3,CH^3I.$$

1 molécule de l'iodure du vert, chauffée, subit donc la même transformation que produit l'action de la chaleur sous les conditions ordinaires, avec cette différence que la molécule iode-méthylique, perdue antérieurement dans l'atmosphère, se fixe maintenant sur une autre molécule du vert, qu'elle transforme dans la combinaison, difficilement soluble, à 3 molécules d'iodure de méthyle :

$$\underbrace{2\left[C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{16}\\(CH^3)^3Az^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CH^3I\\CH^3I\end{matrix}\right]}_{\text{Vert.}} = \underbrace{C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{16}\\(CH^3)^3Az^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CH^3I\\CH^3I\\CH^3I\end{matrix}}_{\text{Violet peu soluble.}} + \underbrace{C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{16}\\(CH^3)^3\end{matrix}\right. Az^3CH^3I.}_{\text{Violet soluble.}}$$

A côté des deux violets, la réaction qui a été décrite ne donne naissance à aucun autre produit; dans les tubes à digestion, il n'y a aucune pression; en les ouvrant, on n'observe pas de dégagement de gaz.

PRODUITS SECONDAIRES DANS LA PRODUCTION DU VERT A L'IODE.

Pendant les expériences multipliées qui ont été faites dans le courant de ces recherches, les auteurs ont observé très-fréquemment la production d'un produit secondaire incolore qui se forme toujours quand on s'éloigne, soit dans les proportions, soit dans la température ou la durée du chauffage, des conditions qui ont été signalées comme favorables dans le commencement de ce mémoire. Ce corps est produit fréquemment dans l'industrie, et très-souvent les fabricants en ont des milliers de kilogrammes qui constituent des résidus embarrassants dans les usines. Il peut être séparé des matières colorantes produites simultanément, en épuisant le produit de la réaction à plusieurs reprises par l'alcool chaud dans lequel la matière incolore est presque insoluble. En traitant la substance qui ne cède plus rien à l'alcool bouillant par l'eau chaude, les violets, difficilement solubles dans l'alcool, restent, tandis que la substance incolore se dissout. En évaporant la solution aqueuse, il se dépose des cristaux qu'on purifie facilement en les recristallisant à plusieurs reprises dans l'alcool dilué.

Leucaniline octométhylique. — Le corps en question, qu'on obtient très-souvent en cristaux prismatiques jaune clair, d'une longueur de quelques centimètres, est un iodure bien caractérisé, mais très-oxydable; il doit donc être desséché dans le vide comme la plupart des composés que nous avons décrits. La composition est la suivante :

$$C^{28}H^{42}Az^3I^3O = C^{20}\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2\\H^{16}\\(CH^3)^3\end{matrix}\right. Az^3\left\{\begin{matrix}CH^3I\\CH^3I\\CH^3I\end{matrix}\right\}H^2O.$$

Cette formule est contrôlée d'une manière non équivoque par l'analyse d'un sel platinique correspondant. Si l'on ajoute du chlorure platinique à la solution de l'iodure que l'on a désiodée par l'action du chlorure d'argent, il se forme un précipité jaune clair, indistinctement cristallisé, qui, desséché dans le vide, a la composition suivante :

$$C^{56}H^{84}Az^{6}Pt^{3}Cl^{18}O^{2} = 2\left[C^{20}\left\{\begin{matrix}(CH^{3})^{2}\\H^{16}\\(CH^{3})^{3}\end{matrix}\right. Az^{3}\left\{\begin{matrix}CH^{3}Cl\\CH^{3}Cl\\CH^{3}Cl\end{matrix}\right.\right], 3PtCl^{4}2H^{2}O.$$

On peut envisager le corps dont nous venons de décrire la combinaison iodique et platinique, comme formé par la jonction des deux groupes méthyliques à la molécule de l'iodure violet difficilement soluble. Entre le violet facilement soluble et la combinaison incolore, il existe la même relation qu'entre l'iodhydrate de leucaniline et le sel rosanilique correspondant :

$$\underbrace{C^{20}H^{19}Az,HI}_{\text{Sel rosanilique.}} \qquad \underbrace{C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{16}\\(CH^{3})^{3},CH^{3}I\end{matrix}\right.}_{\text{Violet facilement soluble : iodure.}}$$

$$\underbrace{C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{2}\\H^{19}Az^{3}\end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix}HI\\HI\\HI\end{matrix}\right.}_{\text{Sel leucanilique.}} \qquad \underbrace{C^{20}\begin{matrix}(CH^{3})^{2}\\H^{16}\\(CH^{3})^{3}\end{matrix}Az^{3}\left\{\begin{matrix}CH^{3}I\\CH^{3}I\\CH^{3}I\end{matrix}\right.}_{\text{Iodure incolore.}}$$

On ne peut pas douter que le corps incolore ne puisse être envisagé, si l'on veut, comme une leucaniline octométhylique. En effet, on peut le former avec la plus grande facilité en faisant réagir l'iodure méthylique directement sur la leucaniline. Pour cela, 1 partie de leucaniline, 2 parties 1/2 d'iodure méthylique et 2 parties d'alcool méthylique sont chauffées pendant dix heures à 100° dans un autoclave. En ouvrant le robinet, il se produit un dégagement de gaz considérable, et la liqueur versée se montre séparée en deux couches, dont l'inférieure consiste en iodure de méthyle, tandis que la supérieure contient une solution méthyl-alcoolique et de l'iodure de leucaniline octométhylique. Cette dernière fournit ensuite une belle cristallisation du sel qu'il suffit de reprendre par l'eau chaude pour obtenir, par le refroidissement, des cristaux parfaitement purs. On pourrait, au premier coup d'œil, être surpris qu'avec les proportions indiquées on trouve encore une quantité d'iodure de méthyle non consommée dans les produits de la réaction, l'iodure de méthyle que l'on a ajouté ne représentant qu'un peu plus de la moitié de la somme des groupes méthyliques dont on a besoin pour obtenir la molécule leucanilique octométhylique. Mais la méthylation commencée par l'iodure de méthyle s'achève ici évidemment par la coopération de l'alcool méthylique; l'acide iodhydrique dégagé dans la première phase de la réaction se transforme en iodure méthylique pour recommencer le travail (1). En

(1) La même remarque s'applique à la production du vert, dans laquelle il n'est pas nécessaire d'employer la quantité théorique d'iodure de méthyle.

opérant dans les conditions indiquées, on obtient presque la quantité théorique.

L'iodure décrit a fixé l'attention des auteurs, surtout parce qu'on réussit facilement à en séparer la base correspondante, dont l'étude a permis de compléter l'examen, un peu rapide, des bases libres des violets et du vert. En traitant par l'oxyde d'argent la solution légèrement chauffée de l'iodure, il se forme tout de suite une liqueur incolore, fortement alcaline, fixant l'acide carbonique de l'atmosphère et précipitant les oxydes métalliques, laquelle, même en présence de la soude caustique, peut être maintenue en ébullition pendant des heures entières, et que l'on obtient finalement à l'état sirupeux. Cette liqueur contient certainement la base libre :

$$C^{20}\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2\\ H^{16}\\ (CH^3)^3\end{matrix}\right. Az^3\left\{\begin{matrix}CH^3,HO\\ CH^3,HO\\ CH^3,HO\end{matrix}\right.$$

Traitée par l'acide iodhydrique, elle reproduit l'iodure, qui a été le point de départ de sa préparation; par l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine, elle forme le sel platinique décrit.

On sait bien que la leucaniline correspondant à la rosaniline se transforme facilement en rouge sous l'influence des agents oxydants; l'idée se présentait donc naturellement d'effectuer une semblable métamorphose avec la combinaison octométhylique.

S'il était possible d'oxyder les deux groupes méthyliques additionnels qui fonctionnent à la place de l'hydrogène additionnel dans la leucaniline, on devrait tomber en premier lieu sur le violet-bleu, peu soluble, et, par une défalcation méthylique ultérieure, au vert, et finalement, de nouveau, au violet; mais l'oxydation ne s'effectue que difficilement, la plus prompte et la meilleure manière est de chauffer l'iodure à 120° au contact de l'air; dans ce cas, il se dégage de l'iodure de méthyle, la masse se dissout alors dans l'alcool avec une magnifique couleur violette, et le résidu n'est probablement que le violet à 1 molécule d'iodure de méthyle. Si l'on remplace l'oxygène atmosphérique par des agents oxydants, même les plus faibles, comme le chlorure platinique, l'oxyde d'argent, le peroxyde de plomb, l'action va plus loin, on a une belle coloration verte éphémère, laquelle, malheureusement, passe rapidement au bleu et au violet, et qui, lorsqu'on pousse l'oxydation trop loin, devient d'un jaune sans valeur.

Si l'on ajoute à une solution concentrée de l'iodure du vert dans l'eau ou dans l'alcool, de la potasse ou de la soude, ou même de l'ammoniaque, on obtient un précipité qui s'agglomère rapidement en une

masse résineuse; l'addition d'une grande quantité d'eau redissout complétement ce précipité en donnant naissance à une liqueur bleu ardoise qui devient rapidement incolore; l'addition de l'acide acétique reproduit la nuance verte primitive. Des solutions de ce genre ont été abandonnées pendant une année : même après ce temps la solution ammoniacale se colorait encore en vert; celle renfermant de la soude donnait une coloration violette, indiquant que dans ce cas il y avait eu décomposition. En dissolvant dans l'alcool les deux iodures violets, très-peu solubles dans l'eau, et en ajoutant des alcalis caustiques, ces sels aussi se décolorent. En versant de l'eau, les solutions se troublent, les bases, qui, comme leurs iodures, sont insolubles à l'eau, étant déposées en précipité blanc. La masse résineuse, séparée par une solution de soude concentrée, devient après peu de temps dure et cassante; on peut alors la réduire en une poudre d'un rouge brun, qui, placée sur un filtre d'amiante et traitée par la soude, perd tout son iode; le picrate se prête très-bien à la préparation de la base; à cet effet, on dissout le sel, très-difficilement soluble dans l'alcool pur, dans l'alcool ammoniacal, où il se dissout, évidemment en se décomposant, avec une couleur jaune. En ajoutant de la soude concentrée à cette solution, la base est également précipitée; ainsi obtenue, elle a servi à la préparation de l'acétate et du nitrate ; il est presque certain que, par des procédés analogues, on obtiendra aussi les bases du violet si intimement lié au vert.

Quoi qu'il en soit, on peut considérer les solutions décolorées par les alcalis comme renfermant les bases correspondantes aux trois iodures. Leurs compositions seraient donc exprimées par les formules suivantes:

Nature chimique du vert d'aniline.

Base du violet facilement soluble	$C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{16}\\(CH^3)^3\end{matrix}\right. Az^3, CH^3,HO$
Base du vert	$C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{16}\\(CH^3)^3\end{matrix}\right. Az^3, \left\{\begin{matrix}CH^3,HO\\CH^3,HO\end{matrix}\right.$
Base du violet difficilement soluble	$C^{20}\left\{\begin{matrix}H^{16}\\(CH^3)^3\end{matrix}\right. Az^3, \left\{\begin{matrix}CH^3,HO\\CH^3,HO\\CH^3,HO\end{matrix}\right.$

Toutes ces bases appartiennent à la classe des corps dont les premiers termes ont été découverts et introduits dans la science par M. Hofmann sous le nom de *bases ammoniées*, il y a presque vingt ans.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 4 MARS 1870.

Présidence de M. Friedel.

M. Blas, professeur à Louvain, est nommé membre non résidant.

Correspondance imprimée :

N° 8 du *Journal d'agriculture pratique* de M. Lecouteux.

N°s 87 et 88 du *Journal de l'agriculture* de M. Barral.

T. V du *Journal des sciences naturelles et économiques* de l'Institut technique de Palerme.

De l'influence de l'activité mentale sur la sécrétion de l'acide phosphorique par les reins; par M. Luther Hodges Wood.

Action du permanganate de potasse sur l'asparagine; par M. G. Campani.

Extraits des procès-verbaux de la Société des sciences de Bordeaux.

M. Friedel présente une note de M. Pellet sur le dosage volumétrique du zinc dans les minerais contenant du plomb et du manganèse.

M. Maumené a étudié l'action du chloral sur l'aniline. La réaction donne naissance au composé $C^{20}H^{5}AzO^{4}$. Ce corps est une base énergique soluble dans les acides et ressemblant à l'acide ulmique. Ses sels ne sont pas cristallisés.

M. Salet décrit un dispositif destiné à favoriser la recherche du soufre et du phosphore par le spectroscope. Il projette la flamme de l'hydrogène contre une nappe d'eau froide coulant à la surface d'une lame verticale de platine. Cette lame est disposée devant la fente du spectroscope, de façon à se présenter à l'instrument par sa tranche. Lorsque le gaz incandescent renferme du soufre ou du phosphore, la coloration caractéristique se manifeste à la surface du liquide avec une grande netteté; observée dans le plan de cette surface, elle apparaît sous forme d'un trait lumineux que le prisme développe en un spectre bien défini. L'auteur indique les moyens qu'il emploie pour produire la réaction spectroscopique à l'aide de diverses substances

sulfurées ou phosphorées. Il ajoute que parmi les flammes fort rares qui donnent une coloration particulière au contact de la couche d'eau froide, il faut citer celle de l'hydrogène contenant des composés d'étain. Celle-ci fournit une coloration rouge dont le spectre se réduit pratiquement à une seule raie correspondant à la division 44.

Le bromure d'étain donne à la surface de l'eau une coloration verte dont le spectre ne présente pas de raies, mais seulement un maximum dans le vert. Quant au spectre du bromure lui-même, il est caractérisé par de belles raies vertes, très-nettes et presque équidistantes.

M. Dehérain offre à la Société le 9e volume de l'*Annuaire scientifique*, rédigé sous sa direction.

M. Bourgoin rend compte de l'accident grave arrivé à l'Hôtel-Dieu, dans la préparation de l'oxygène. Il attribue cet accident à la mauvaise disposition des appareils employés dans les hôpitaux, et surtout aux proportions de chlorate de potasse et de peroxyde de manganèse. Lorsqu'on chauffe un mélange à poids égaux de ces composés, il ne fond pas et dégage régulièrement de l'oxygène; avec 1/2 partie seulement de peroxyde de manganèse, le mélange peut fondre et dégager subitement une grande quantité de gaz.

Une discussion s'engage à ce sujet entre plusieurs membres de la Société. M. Debray entre dans quelques détails sur la préparation de l'oxygène; il recommande d'employer au moins une partie de peroxyde, ou plutôt encore d'oxyde rouge de manganèse.

Séance du 18 mars 1870.

Présidence de M. Friedel.

M. Bielefeld, 24, rue Richer, est nommé membre résidant.

La Société reçoit les nos 10 et 11 du *Journal d'agriculture pratique* de M. Lecouteux.

M. Friedel communique une note de M. Giovanni Campani concernant l'action de l'argent sur quelques sels haloïdes du mercure. L'argent en feuilles ou obtenu par réduction attaque le chlorure mercurique en solution aqueuse et le réduit complétement à l'état de mercure; avec l'argent compact, cette réduction est plus lente. L'iodure mercurique, dissous dans l'iodure de potassium, est également réduit par l'argent métallique.

M. Debray a observé que le chlorure d'argent se dissout dans l'azotate mercurique chaud et s'en sépare en aiguilles par le refroidissement. Il montre à la Société des cristaux obtenus par ce procédé. Ce chlorure d'argent est très-peu impressionnable à la lumière par suite

de traces de sel mercurique qui l'imprègnent. On connaissait depuis longtemps la propriété que possèdent les sels de mercure d'empêcher l'action de la lumière sur le chlorure d'argent.

M. Grimaux donne les premiers résultats d'un travail entrepris dans l'intention d'obtenir les glycols aromatiques. Le méthyltoluène synthétique C^8H^{10}, traité à 160° par le brome, fournit un bromure $C^8H^8Br^2$ fusible à 148°, qui, traité par l'acétate de soude à 280°, donne un diacétate $C^8H^8(C^2H^3O^2)^2$ fusible à 47°. Le diacétate, saponifié par la baryte, donne un composé solide qui paraît être le glycol :

$$C^8H^{10}O^2 = C^6H^4(CH^2OH)^2.$$

L'auteur ne se prononce pas encore affirmativement sur l'existence de ce glycol. Le diacétate oxydé donne de l'acide téréphtalique. On obtient le même diacétate en partant du xylène bichloré, décrit en 1867 par MM. Lauth et Grimaux. L'auteur continue ses recherches.

M. Troost communique un travail de M. Alfred Ditte sur les propriétés oxydantes de l'acide iodique.

M. Gautier a étudié l'action du pentachlorure de phosphore sur l'iodoforme. Il se produit du chloroforme, mais pas traces d'iodure de méthylène.

M. Maumené entreprend une critique générale très-vive des travaux fondés sur la théorie des substitutions; il attaque particulièrement le travail de M. Wurtz sur l'acide dibenzyle-carboxylique. Voici comment M. Maumené formule ses conclusions :

« L'acide obtenu par M. Wurtz dans l'action d'un mélange d'hepta-« gène chloré et d'éther chloroxycarbonique sur un alliage 23Hg+Na « a pour formule $C^{30}H^{15}O^4$ et non pas $C^{30}H^{14}O^4$.

« La différence des deux formules indiquée et démontrée par ma « théorie n'aurait pu être ni indiquée ni démontrée par les idées en-« core admises, ni par aucun moyen expérimental.

« La formule $C^{30}H^{14}O^4$ suggérée à M. Wurtz par l'hypothèse des sub-« stitutions est inexacte, d'après les analyses mêmes de l'auteur et sur-« tout d'après les résultats fournis par la distillation du sel de chaux.

« Dans l'équivalent du nouvel acide le nombre des équivalents d'hy-« drogène est impair, et rien n'autorise à doubler la formule pour la « faire accorder avec la prétendue loi de Laurent.

« Les indications de ma théorie conduisent à un moyen simple pour « préparer directement et sans perte le nouvel acide que je nomme « *pentadécadique*. Il suffit de chauffer des équivalents égaux de « mercure, tétradécimène ($C^{28}H^{14}Hg$) et d'éther oxalique. On obtiendra « l'éther du nouvel acide, etc.

« La différence observée dans l'emploi du chlorure de benzyle et du « bromure, incompréhensible dans les idées admises, est toute natu- « relle dans ma théorie, comme je l'ai indiqué depuis longtemps. La « différence se retrouve dans tous les cas analogues, c'est-à-dire pour « les hydrocarbures à équivalent élevé et en raison de cette éléva- « tion. »

M. Bourgoing entretient la Société de l'électrolyse de l'acide azotique. Dans cette électrolyse, qui porte sur l'hydrate $AzO^5 2H^2O^2$, il se dégage de l'oxygène au pôle positif, tandis qu'au pôle négatif il se dégage d'abord de l'hydrogène pur, puis du bioxyde d'azote mélangé d'hydrogène, puis du bioxyde d'azote pur et enfin de nouveau de l'hydrogène qui finit par être exempt de bioxyde d'azote. Le liquide négatif possède finalement tous les caractères de l'acide azoteux dissous dans l'eau ; il renferme en outre le corps réducteur mentionné par M. Fremy.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Recherches thermochimiques sur les corps formés par double décomposition, par MM. BERTHELOT et LOUGUININE.

PREMIÈRE PARTIE.

I. Méthodes.

1. L'étude thermique des réactions en chimie organique était demeurée fort obscure jusqu'à ces derniers temps. A l'exception des combustions totales, étudiées par MM. Favre et Silbermann, il n'existait aucune transformation pour laquelle on eût cherché à calculer la chaleur mise en jeu dans son accomplissement. Cependant, en 1865 (1), M. Berthelot a montré comment on peut calculer les quantités de chaleur dégagées dans la formation et les métamorphoses réciproques des carbures, des alcools, des acides, des éthers, etc., en tirant un parti nouveau des chaleurs de combustion. Quoique irréprochable en principe, la méthode précédente offre cet inconvénient de fournir les quantités cherchées, non par des expériences immédiates, mais par une suite de déductions et de calculs qui tendent à accumuler les erreurs des données d'observation sur le résultat final. C'est pourquoi nous avons été conduits à imaginer une méthode plus directe, fondée sur l'étude de réactions moins éloignées que les combustions totales. Cette méthode

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. VI, p. 329-442.

repose sur les doubles décompositions, lesquelles fournissent des ressources presque inépuisables, sous la condition de choisir des réactions simples, sans produits accessoires, enfin accomplies dans un temps très-court et à la température ordinaire. Nous allons exposer une première série de résultats obtenus par cette méthode et relatifs à la formation des chlorures acides et des acides anhydres.

2. Les chiffres qui vont suivre ont été déterminés par le procédé des mélanges, sous sa forme la plus directe. Nous avons employé un calorimètre de platine, pouvant contenir 600 grammes d'eau, fermé par un couvercle, entouré de toutes parts par du coton et par une enceinte argentée. Nos thermomètres, à échelle arbitraire, indiquaient le deux-centième de degré. Nous avons vérifié le zéro à la fin de chaque expérience, ainsi que la valeur absolue du degré ; enfin nous les avons collationnés avec les étalons de M. Regnault, qui a bien voulu nous prêter à cette occasion et personnellement son précieux concours.

3. En général, nous avons opéré en pesant le calorimètre plein d'eau (ou d'une solution alcaline étendue), puis en y introduisant directement et à une profondeur convenable le chlorure acide (ou les solutions acides étendues), dont le poids était donné par une pesée finale et contrôlé par des essais alcalimétriques. Les masses du calorimètre, du verre et du mercure du thermomètre étaient connues par des pesées distinctes ; ces masses réunies et réduites en eau représentaient le centième environ de l'eau employée. La correction du refroidissement est presque toujours demeurée inférieure au centième, parfois même au millième de l'élévation totale de la température. Nous avons pris soin d'opérer sur des quantités d'eau assez considérables pour rendre négligeables les effets qui pourraient être dus à une dilution plus grande et à la différence entre la chaleur spécifique de l'eau et celle des dissolutions. Toutes les expériences ont été faites au voisinage de 20 degrés. Enfin chacun des corps employés a été purifié par nous-mêmes, et sa composition vérifiée par des analyses précises.

II. Chlorure acétique, $C^4H^3ClO^2$.

1. *Décomposition du chlorure acétique par l'eau.*

La quantité de chaleur dégagée pour 1 équiv. = 78 gr. 5 a été trouvée égale à 23300.

Cette quantité répond à la réaction suivante :

$$C^4H^3ClO^2 + H^2O^2 + xAq. = C^4H^4O^4 + HCl + xAq,$$

laquelle reproduit les acides en solutions étendues. Pour évaluer la réaction théorique, c'est-à-dire la reproduction de l'acide acétique cris-

tallisable et du gaz chlorhydrique, il faut déduire la chaleur dégagée par leur dissolution.

2. *La dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau a dégagé pour* HCl = 36,5.

En moyenne, 17430 calories.

M. Favre a donné le nombre 17500.

3. *La dissolution de l'acide acétique cristallisable (liquéfié à l'avance) dans l'eau vers* 20 *degrés, absorbe environ* 400 *cal. en présence des quantités d'eau employées* (pour $C^4H^4O^4$ = 60 gr.).

4. On tire de là :

Action d'un excès d'eau sur le chlorure acétique,	+ 23300 cal.
Formation de HCl gazeux,	— 17400
Formation de $C^4H^4O^4$ (liquide),	— 400
	+ 5500

Telle est la chaleur dégagée dans la réaction suivante :

$$C^4H^3ClO^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + HCl,$$

les corps étant pris à l'état isolé et sous leur forme actuelle. Tous les corps étant supposés gazeux, la chaleur dégagée devrait être accrue de 8000 calories environ (1), soit 13500 : c'est le vrai chiffre théorique.

III. Bromure acétique, $C^4H^3BrO^2$.

1. Purifié par distillations fractionnées; bout vers 80 degrés. Analysé.

2. *Décomposition du bromure acétique par l'eau.*

Chaleur dégagée pour 1 équiv. = 123 gr. : 23300 calories.

C'est le même chiffre que pour le chlorure acétique. Il répond à la réaction

$$C^4H^3BrO^2 + H^2O^2 + xAq. = C^4H^4O^4 + HBr + xAq.,$$

laquelle reproduit les acides en solutions étendues.

3. *Dissolution du gaz bromhydrique dans l'eau.*

21150 cal. pour HBr = 81 gr.

4. On tire de là :

Décomposition du bromure acétique par l'eau en excès,	+ 23300 cal.
Formation de HBr gazeux,	— 21150
Formation de $C^4H^4O^4$ liquide,	— 400
	+ 1800

quantité de chaleur dégagée dans la réaction

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. VI, p. 310.

$$C^4H^3BrO^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + HBr,$$

les corps étant pris sous leur forme actuelle. En les supposant gazeux, on aurait 9800 environ.

IV. Iodure acétique, $C^4H^3IO^2$.

1. *Décomposition par l'eau.* 21400 cal. pour 170 gr.

2. *Dissolution du gaz iodhydrique dans l'eau.* 19570 pour 128 gr.

3. On tire de là, pour la réaction

$$C^4H^3IO^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + HI,$$

le chiffre + 1800 calories, les corps étant pris dans leur état actuel. S'ils étaient gazeux, on aurait 9800 environ.

V. Bromure butyrique, $C^8H^7BrO^2$.

1. *Décomposition par l'eau en excès.* 27000 cal. pour 151 gr.

La réaction a duré près d'une heure : nous avons contrôlé le résultat par une réaction plus rapide, celle de la potasse.

2. *Décomposition par la potasse étendue.* 56100 cal. pour 151 gr.

3. *Union de l'acide butyrique étendu avec la potasse.* — L'acide était dissous à l'avance dans 40 parties d'eau, et la potasse équivalente dans 30 parties d'eau séparément : 14950 cal. pour 88 gr.

4. *Union de l'acide bromhydrique étendu avec la potasse.* — Nous avons admis le nombre de M. Favre, 15500.

5. D'où l'on tire la quantité de la chaleur dégagée dans la réaction d'un excès d'eau sur le bromure butyrique :

Réaction indirecte (par la potasse),	25650 cal.
Réaction directe,	27000
Moyenne,	26300

6. *Dissolution de l'acide butyrique dans l'eau* : 600 cal. environ pour 88 gr. en présence d'un excès d'eau.

7. D'où l'on tire :

Décomposition du bromure butyrique par un excès d'eau,	+ 26300 cal.
Formation de HBr gazeux,	— 21150
Formation de $C^8H^8O^4$ pur,	— 600
	+ 4650

C'est la chaleur dégagée dans la réaction

$$C^8H^7BrO^2 + H^2O^2 = C^8H^8O^4 + HBr,$$

les corps étant pris dans leur état actuel. En les supposant tous gazeux, on aurait environ 12650.

VI. Acide acétique anhydre $(C^4H^3O^3)^2$.

1. *Décomposition par l'eau en excès :* 12800 cal. pour 102 gr.

2. On tire de là 12000 calories pour la réaction

$$(C^4H^3O^3)^2 + H^2O^2 = 2C^4H^4O^4,$$

les corps étant supposés dans leur état actuel. S'ils étaient gazeux, ce chiffre ne changerait guère.

Tels sont les résultats de nos expériences. Indiquons maintenant quelques-unes de leurs conséquences théoriques.

SECONDE PARTIE.

I. Formation des acides anhydres.

1. Les acides anhydres dégagent en général de la chaleur en s'unissant avec l'eau ; réciproquement la transformation d'un acide hydraté en acide anhydre absorbe de la chaleur : c'est ce que confirme l'étude de l'anhydride acétique. La réaction

$$(C^4H^3O^3)^2 + H^2O^2 = 2C^4H^4O^4$$

dégage 12800 calories en présence d'un excès d'eau, soit 6400 pour HO fixé. C'est à peu près la même quantité que l'acide phosphorique anhydre en présence d'un excès d'eau ; car la réaction

$$PO^5 + 3HO = PH^3O^8$$

dégage 20000 (Favre), soit 6700 pour HO fixé. Ces chiffres peuvent expliquer pourquoi la réaction de l'acide phosphorique anhydre sur l'acide acétique ordinaire n'engendre pas d'acide anhydre. En effet, la séparation entre PH^3O^8 et l'excès d'eau qui le tient en dissolution absorbe certainement plus de chaleur que la séparation de $C^4H^4O^4$; d'où il suit que la transformation de l'acide phosphorique anhydre en acide trihydraté, aux dépens de l'acide acétique ordinaire, absorberait de la chaleur.

L'hydratation de l'anhydride sulfurique, SO^3, en présence d'un excès d'eau, dégage au contraire 18 à 20000 calories, c'est-à-dire trois fois autant de chaleur que celle de l'anhydride acétique, $C^4H^3O^3$.

Enfin le chiffre6 6400, relatif à l'anhydride acétique, est double environ de la chaleur dégagée par la réaction d'un excès d'eau sur l'acide sulfureux, SO^2 (3350), sur l'acide carbonique (moins de 3500), sur l'acide arsénieux opaque (3700); mais ces derniers acides se séparent de nouveau à l'état anhydre par simple évaporation.

2. C'est par la réaction du chlorure acétique sur l'acétate de soude que l'on prépare l'anhydride acétique. Or le calcul montre que cette réaction

$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^3NaO^4 = (C^4H^3O^3)^2 + NaCl$$

dégage 9,400 calories : il n'est donc pas surprenant qu'elle s'effectue directement. La préparation au moyen du perchlorure de phosphore

$$PCl^5 + 8C^4H^3NaO^4 = 4(C^4H^3O^3)^2 + 5NaCl + PNa^3O^8$$

dégage environ 80000 calories, soit 20000 pour $(C^4H^3O^3)^2$.

3. On obtient encore l'anhydride acétique en faisant agir le chlorure acétique sur divers oxydes (1)

$$2(C^4H^3ClO^2 + MO) = (C^4H^3O^3)^2 + 2MCl;$$

cette réaction pouvait être prévue; car la chaleur dégagée s'élève avec la baryte, BaO, à 92000; avec la chaux, à 70000 environ; avec ZnO, à 36000, etc.

4. On sait aussi (2) que l'acide anhydre est décomposé en sens inverse par les hydracides, avec reproduction de chlorure acide et d'acide hydraté :

$$(C^4H^3O^3)^2 + HCl = C^4H^3ClO^2 + C^4H^4O^4;$$

réaction prévue, car elle donne naissance à 6500 calories. Les acides bromhydrique et iodhydrique dégageraient 10000. Il suit de là que les chlorure, bromure, iodure acides coexistent avec l'acide hydraté, sans le décomposer.

5. La réaction d'un seul équivalent d'eau sur le bromure et sur l'iodure acide, avec formation d'acide anhydre,

$$2(C^4H^3BrO^2 + HO) = (C^4H^3O^3)^2 + 2HBr,$$

ne saurait avoir lieu, parce qu'elle répondrait à une absorption de chaleur. L'eau formera du premier coup l'acide hydraté, en détruisant la moitié seulement du bromure acide.

La transformation du chlorure acide en anhydride, par l'action ménagée de l'eau, répond à un phénomène thermique à peu près nul; il semble donc qu'elle soit possible à la rigueur, aussi bien que la réaction inverse, c'est-à-dire avec des phénomènes d'équilibre déterminés par de légers changements dans les conditions physiques.

6. Citons encore la transformation théorique de l'éther ordinaire en anhydride acétique :

(1) Gal, *Comptes rendus*, t. LVI, p. 360.
(2) Gal, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. LXVI, p. 196.

$$(C^4H^5O)^2 + O^8 = (C^4H^3O^3)^2 + 2H^2O^2,$$

laquelle dégagerait 251000, soit 62800 pour O^2 fixé. C'est sensiblement le même chiffre qui répond à la transformation de l'alcool butylique en acide butyrique, *corps de même condensation* que l'éther et l'anhydride acétique :

$$C^8H^{10}O^2 + O^4 = C^8H^8O^4 + H^2O^2.$$

Cette réaction en effet dégagerait 62 000 × 2. Le changement de l'éther en acide acétique hydraté dégage plus de chaleur; aussi se produit-il de préférence. Mais la relation précédente n'en est pas moins digne d'intérêt, parce qu'elle tend à généraliser la proportionnalité entre la quantité de chaleur dégagée et le poids de l'oxygène fixé sur les corps de même condensation (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 334).

II. FORMATION DES CHLORURES ACIDES.

1. La formation des chlorures, bromures, iodures acides, au moyen des acides monohydratés et des hydracides,

$$C^4H^4O^4 + HCl = C^4H^3ClO^2 + H^2O^2,$$

absorbe de la chaleur, comme il a été dit, et contrairement à ce qui arrive dans la réaction des oxydes métalliques sur les hydracides, avec formation de sels; ou bien encore dans la réaction des alcools sur les hydracides, avec formation d'éthers. Cette circonstance permet de prévoir que les chlorures acides ne se formeront pas directement; mais ils seront au contraire décomposés par l'eau.

L'absorption de chaleur est plus grande pour le chlorure (5500) que pour le bromure et l'iodure (1800).

2. Mais si l'on opère en présence d'un corps capable de dégager de la chaleur en s'unissant aux éléments de l'eau, tel que l'anhydride phosphorique ou l'anhydride sulfurique, la formation directe des chlorures acides devient possible. Par exemple,

$$S^2O^6 + C^4H^4O^4 + HCl = C^4H^3ClO^2 + S^2H^2O^8$$

dégagerait environ 19 000 calories. De même la réaction de M. Friedel (1),

$$2PO^5 + 3C^4H^4O^4 + 3HCl = 3C^4H^3ClO^2 + 2PH^3O^8,$$

dégage 23 500 — 2 α.

(1) On admet ici la formation de PH^3O^8, pour préciser les idées; α est la chaleur de dissolution de $PH^3O^8.PHO^6$, répondant à un seul équivalent de $C^4H^3ClO^2$, dégagerait probablement encore plus de chaleur.

3. *Corps homologues* :

Bromure butyrique	— 4700^{cal}
Bromure acétique	— 1800

4. *Chaleurs de combustion* (calculées à l'aide des expériences ci-dessus et des chaleurs de combustion des acides monohydratés) :

$C^4H^3ClO^2$	215 500^{cal}		
$C^4H^3BrO^2$	211 800	$C^8H^7BrO^2$	501 700
$C^4H^3IO^2$	211 800		
$C^4H^3O^3$	216 000		
$C^4H^4O^2$ (1)	267 000 environ		

5. *Substitutions.* — On tire de là, pour la transformation de l'aldéhyde en chlorure, bromure, iodure acides, les corps halogènes étant pris sous leur forme actuelle :

H étant remplacé par	Cl	+ 6 000^{cal}
»	Br	— 2 000
»	I	— 14 000
»	O	+ 16 500

mais ce sont là des réactions théoriques. Dans la réalité, l'hydrogène ne devient pas libre ; il se combine avec une partie du corps halogène pour former un hydracide :

$$C^4H^4O^2 + Cl^2 = C^4H^3ClO^2 + HCl \ldots \quad + 30\,000^{cal}$$
$$C^4H^4O^2 + Br^2 = C^4H^3BrO^2 + HBr \ldots \quad + 4\,800$$
$$C^4H^4O^2 + I^2 = C^4H^3IO^2 + HI \ldots \quad - 18\,000$$

Ainsi *la substitution du chlore et celle du brome à l'hydrogène, avec formation d'hydracide, peuvent avoir lieu directement ; mais non la substitution de l'iode à l'hydrogène.* Cette opposition tient à la différence entre les quantités de chaleur mises en jeu dans la formation des divers hydracides par leurs éléments. Aussi offre-t-elle une grande généralité.

On sait en effet que l'iode ne donne guère naissance à des substitutions directes, à moins de recourir à des artifices spéciaux, capables de mettre en jeu des énergies supplémentaires.

6. Au contraire, l'iodure acétique et *les composés iodés* en général *seront attaqués* facilement *par l'acide iodhydrique, avec séparation d'iode ;* parce que cette réaction donne lieu à un dégagement de chaleur (18 000 pour l'iodure acétique). L'acide iodhydrique réduira de même, à une température convenable, les chlorures et les bromures acides, et généralement les composés chlorés et bromés, puisqu'il les transforme au préalable en iodures, ainsi qu'il va être montré. C'est donc

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 400.

par des considérations thermiques que l'on peut prévoir et expliquer les actions réductrices exercées dans tant de circonstances par l'acide iodhydrique (1).

7. Le chlorure acétique doit être changé par l'acide iodhydrique gazeux en iodure, et par l'acide bromhydrique gazeux en bromure. En effet ces réactions dégagent 3700 calories : prévisions semblables à celles des réactions que les hydracides exercent sur les chlorures alcalins et sur le chlorure d'argent (2).

Les mêmes réactions ont lieu entre les éthers chlorhydriques et les hydracides, sans doute pour les mêmes raisons.

8. Au contraire, le chlore agissant sur le bromure acétique déplacera le brome, soit gazeux (6 900 calories), soit liquide (10 800). Il déplacera dans l'iodure acétique l'iode, soit gazeux (19 000), soit solide 24 000).

L'iode sera déplacé dans l'iodure acétique par le brome, les deux corps étant gazeux (12 000), ou bien l'iode étant solide et le brome liquide (13 000).

Ainsi donc, qu'il s'agisse des chlorures, bromures, iodures acides; ou des chlorures, bromures, iodures alcalins et métalliques; ou bien encore des éthers chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques : dans tous ces composés, dis-je, les déplacements entre le chlore, le brome et l'iode libres sont en général inverses des déplacements entre les hydracides correspondants. L'un de nous a déjà montré que ce paradoxe pouvait être annoncé à l'avance, d'après des considérations thermochimiques (3).

9. En raison de ce parallélisme entre les réactions des chlorures, bromures, iodures acides, et celles des composés alcalins correspondants, on conçoit que la réaction théorique entre l'iodure (ou le bromure) acétique et le chlorure de potassium, ne saurait dégager ou absorber que des quantités de chaleur très-faibles ; le calcul indique en effet des chiffres qui ne sortent pas des limites d'erreur expérimentales. Mais il en serait autrement entre l'iodure acétique et le chlorure d'argent :

$$C^4H^3IO^2 + AgCl = C^4H^3ClO^2 + AgI,$$

réaction qui dégagerait 7 000 calories.

« On voit par ces exemples comment les considérations thermo-

(1) Voir aussi *Bulletin de la Société chimique*, 2e sér., t. IX, p. 104 et surtout p. 108.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 414.

(3) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 413.

chimiques peuvent servir de guide dans le choix des réactions destinées à préparer tel ou tel corps déterminé. En effet, les corps étant supposés placés dans les conditions où ils peuvent réagir directement, il résulte des chiffres ci-dessus et du principe général énoncé par l'un de nous (1) que :

1° La *substitution* simple et directe du *chlore* au *brome* et à l'*iode* et celle du *brome* à l'*iode* se produiront nécessairement, parce qu'elles dégagent de la chaleur ;

2° De même, la *substitution* des *acides iodhydrique* et *bromhydrique* à l'*acide chlorhydrique*, substitution qui fournit des résultats inverses de la précédente ;

3° La *substitution* simple et directe du *chlore* à l'*hydrogène* se produit aussi nécessairement, sans le concours d'aucune énergie étrangère. Mais l'hydrogène déplacé se combine à mesure avec une autre portion du chlore, en formant de l'acide chlorhydrique, parce que les conditions qui déterminent la réaction immédiate du chlore sur les composés hydrogénés déterminent aussi la réaction du chlore sur l'hydrogène libre ;

4° La *substitution* simple et directe du *brome* à l'*hydrogène* ne se produirait pas (au voisinage de la température ordinaire), si l'hydrogène devenait libre ; mais elle a lieu avec le concours de l'énergie empruntée à la formation simultanée de l'acide bromhydrique ;

5° La *substitution* simple et directe de l'*iode* à l'*hydrogène* n'est possible, ni avec mise en liberté d'iode, ni avec formation d'acide iodhydrique. Elle ne devient possible que par le concours de quelque énergie étrangère.

A la rigueur, les conclusions précédentes ne sont démontrées que pour les corps sur lesquels nous avons opéré : mais elles doivent être vraies en général ; car elles sont conformes à l'observation courante des réactions organiques.

10. Comparons maintenant la formation du chlorure acétique avec celles de divers chlorures analogues de la chimie minérale, tels que les chlorures phosphorique, phosphoreux, arsénieux (2), stannique,

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 413. — *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. XVIII, p. 103.

(2) Les données relatives aux trois premiers chlorures sont empruntées à M. Favre (*Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XXIV, p. 328). Celles relatives aux chlorures d'étain et d'antimoine sont tirées des expériences de M. Andrews. Enfin la chaleur de formation de l'oxyde d'antimoine SbO^3 n'étant pas connue, je l'ai calculée à l'aide d'une expérience de Dulong relative à SbO^4, en supposant la chaleur dégagée proportionnelle à l'oxygène, comme la chose a lieu pour les oxydes d'étain.

antimonieux; nous rapporterons les nombres à 1 seul équivalent de chlore :

En présence d'un excès d'eau.

$C^4H^3ClO^2$	dégage	23 300^{cal}
1/3 PCl^3	»	20 900
1/5 PCl^5	»	27 500
1/3 $AsCl^3$	»	6 300
1/3 $SbCl^3$	»	9 100
1/2 $SnCl^2$	»	8 500

Nous possédons les données nécessaires pour comparer, sinon la reproduction des acides hydratés, du moins la reproduction des oxacides anhydres et de l'hydracide gazeux :

	Par l'eau liquide.	Par l'eau gazeuse.
$C^4H^3ClO^2 + HO = C^4H^3O^3 + HCl$	(nul sensiblement)	+ 5 000^{cal}
1/5 ($PCl^5 + 5HO = PO^5 + 5HCl$)	+ 7 000^{cal}	+ 12 000
1/3 ($AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl$)	— 9 000	— 4 000
1/3 ($SbCl^3 + 3HO = SbO^3 + 3HCl$)	— 8 400	— 3 400
1/2 ($SnCl^2 + 2HO = SbO^2 + 2HCl$)	— 9 000	— 4 000

Ces nombres établissent un rapprochement étroit entre les chlorures d'arsenic, d'antimoine et d'étain. Ils montrent en même temps que ces trois chlorures doivent être susceptibles de réactions inverses, suivant les quantités d'eau mises en expérience. On sait en effet qu'un excès d'eau décompose ces chlorures, avec formation d'oxacides et d'acide chlorhydrique dissous; tandis que l'acide chlorhydrique gazeux, ou même très-concentré, dissout les oxacides correspondants, avec régénération de chlorures acides. Un certain équilibre doit se produire, par une concentration convenable, entre ces réactions contraires.

L'existence de deux actions inverses est une conséquence de la circonstance suivante : 1 gramme d'hydrogène dégage plus de chaleur en s'unissant avec l'oxygène pour former de l'eau, soit liquide (34 500), soit gazeuse (29 500), qu'en s'unissant au chlore pour former le gaz chlorhydrique (23 800); tandis que la formation de l'acide chlorhydrique très-étendu dégage au contraire plus de chaleur (41 300) que celle de l'eau liquide (34 500). Toutes les fois que cette différence ne sera pas compensée par un excès convenable dans la chaleur qu'un même poids de métal dégage en s'unissant avec l'oxygène, sur la chaleur que ce poids de métal dégage en s'unissant avec le chlore (ou réciproquement), le renversement des réactions sera possible (1), et il s'observe en effet, comme on vient de le rappeler.

(1) On néglige ici, pour abréger la discussion, les influences secondaires dues à la chaleur de dissolution des oxydes et des chlorures. Il faut aussi, dans cer-

Je rappellerai que j'ai déjà exposé des calculs et des raisonnements analogues (1) pour expliquer les actions réductrices, variables avec la concentration, que l'acide iodhydrique dissous exerce sur les principes organiques. Ces calculs et ces raisonnements permettent de prévoir une multitude de réactions; ils sont fondés sur un principe général de thermochimie que j'ai formulé en 1867 (2) et qui me paraît dominer toute la statique chimique. Il s'applique aux réactions rapides, et effectuées en dehors des conditions d'équilibre chimiques entre deux actions opposées. On a pu voir dans le présent travail que ce principe est confirmé par l'observation des doubles décompositions organiques.

Sur les lois qui président au partage d'un corps entre deux dissolvants, par MM. BERTHELOT et JUNGFLEISCH.

1. Les chimistes ont souvent occasion d'extraire un corps dissous dans une liqueur en agitant celle-ci avec un autre liquide, non miscible au premier et qui opère en vertu d'une action purement physique. L'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone sont ainsi employés pour extraire et parfois même pour doser les corps dissous dans d'autres véhicules. Cependant on ne possède jusqu'ici que des données assez vagues sur les lois qui président à cette extraction, lois intéressantes, non-seulement pour la pratique des analyses, mais aussi au point de vue plus général de la mécanique moléculaire : en effet, leur connaissance conduit à établir un caractère spécifique propre aux principes définis; elle permet aussi d'aborder par une méthode nouvelle les questions si obscures qui concernent l'état des sels mélangés, c'est-à-dire le partage des bases entre les divers acides dans les dissolutions.

2. Nous avons étudié les onze systèmes suivants :

Iode et brome en présence de l'eau et du sulfure de carbone;

Acides succinique, malique, tartrique, oxalique, acétique, benzoïque, sulfurique, chlorhydrique, et ammoniaque en présence de l'eau et de l'éther.

Dans tous les cas, nous avons fait varier entre des limites très-éten-

tains cas, tenir compte de la chaleur dégagée par la formation soit des oxychlorures, soit des hydrates.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 2e sér., t. IX, p. 104 et 108.

(2) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 413. — Voir aussi *Annales de Chimie*, septembre 1869.

dues les proportions relatives de chacune des trois substances mises en présence.

Nous avons choisi les systèmes précédents de façon à embrasser les principaux cas qui peuvent se présenter. En effet, les corps dissous sont les uns solides (iode, acide succinique, etc.), d'autres liquides (brome, acide acétique), d'autres gazeux (ammoniaque). Tantôt les corps dissous présentent une solubilité limitée dans chacun des dissolvants, envisagé séparément (acide succinique en présence de l'eau et de l'éther); tantôt le corps dissous peut se mêler en toutes proportions avec chacun des dissolvants, envisagé séparément (acide acétique en présence de l'eau et de l'éther); tantôt enfin, il se mêle en toute proportion avec l'un des dissolvants (brome et sulfure de carbone), tout en présentant une solubilité limitée dans l'autre dissolvant (eau). Le corps capables d'exercer les uns sur les autres des réactions chimiques ont été exclus à dessein de notre recherche.

3. En général, nous avons opéré de la manière suivante. On dissou le corps mis en expérience dans l'un des liquides, on ajoute un certain volume de l'autre liquide, puis on soumet le tout à une agitation violente et prolongée, les vases étant maintenus à une température fixe à l'aide d'un bain d'eau. De temps en temps, on dose le corps dissous dans l'un des dissolvants, jusqu'à ce que l'on obtienne des résultats constants, ce qui exige parfois une heure ou deux. A ce moment, on dose le corps dissous dans chacune des deux liqueurs superposées.

4. *Coefficient de partage.* — Un corps mis en présence simultanément de deux dissolvants, dans chacun desquels il peut se dissoudre séparément, ne se dissout jamais en totalité dans l'un d'eux, à l'exclusion de l'autre. Quelle que soit la grandeur de la solubilité dudit corps dans l'un des dissolvants, quel que soit l'excès du volume de ce dissolvant, le corps soluble se partage toujours entre les deux dissolvants, suivant une relation simple.

Le partage étant accompli et les deux liqueurs parvenues à un état définitif, *les quantités dissoutes par un même volume des deux liqueurs sont entre elles dans un rapport constant.* Nous désignerons ce rapport sous le nom de *coefficient de partage.* Il est indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants; mais il dépend de la concentration et de la température. Entre les nombreuses expériences que nous avons faites pour établir cette loi, il suffira de citer les suivantes :

Acide succinique, eau et éther, à la température de 15 degrés.

	Volume final de la liqueur.		Volume de l'eau de baryte qui sature 10 c. c. de la liqueur.		Coefficient de partage.
	aqueuse.	éthérée.	aqueuse.	éthérée.	
Liqueurs concentrées	70cc	30cc	42,4 (1)	7,1	6,0
	49	49	43,8	7,4	6,0
	28	55,5	47,4	7,9	6,0
Liqueurs plus étendues	30	70	18,8 (2)	3,4	5,5
	17	17	16,2	3,0	5,4

Le coefficient de partage d'un corps entre deux dissolvants est analogue au coefficient de partage d'un gaz entre un liquide qui le dissout et un espace vide superposé; mais dans le cas d'un gaz partagé entre un espace vide et un liquide, c'est la tension finale du gaz dans l'unité de volume de l'espace vide qui détermine la quantité dissoute dans l'unité de volume du liquide; tandis que, dans le cas d'un corps partagé entre deux dissolvants, c'est la quantité finale dissoute dans l'unité de volume de l'un des liquides qui détermine la quantité dissoute dans l'unité de volume de l'autre.

5. *Influence de la température.* — Le coefficient de partage change avec la température, mais suivant une progression très-lente.

	Poids d'acide succinique contenu dans 10 c.c. de la liqueur		Coefficient de partage.
	aqueuse.	éthérée.	
A 15 degrés	0,376	0,060	6,2
A 0 degré	0,376	0,078	4,9
A 15 degrés	0,106	0,019	5,5
A 0 degré	0,098	0,019	5,0

6. *Influence de la concentration.* — Le coefficient de partage varie avec la concentration finale des dissolvants. Mais la variation n'est pas proportionnelle au poids dissous; elle suit une progression plus lente.

I. *Acide succinique, eau et éther, à 15 degrés.*

Liqueur aqueuse (p).	Liqueur éthérée.	Coefficient de partage C.
0,486	0,073	6,6
0,420	0,067	6,3
0,365	0,061	6,0
0,236	0,041	5,7
0,121	0,022	5,4
0,070	0,013	5,2
0,024	»	5,2

$$C = 5,1 + 3\,p.$$

(1) Ce titre équivaut à 0gr,358 d'acide succinique.
(2) Ce titre équivaut à 0gr,122 d'acide succinique.

II. *Acide benzoïque, eau et éther, à 10 degrés.*

Poids d'acide benzoïque contenu à la fin de l'expérience dans 10 c. c. de la liqueur aqueuse.	éthérée (*p*).	Coefficient de partage C.
0.00304	0,277	1 : 71
0,00258	0,227	1 : 88
0,00150	0,119	1 : 80
0,00110	0,078	1 : 71

$$\frac{1}{C} = 63 + 100\,p.$$

III. *Acide oxalique, eau et éther, vers 11 degrés.*

Liqueur aqueuse (*p*).	Liqueur éthérée.	Coefficient de partage C.
0,473	0,052	9,0
0,436	0,046	9,5
0,304	0,031	9,8
0,203	0,0205	9,9

$$C = 10,5 - 3,3\,p.$$

IV *Acide malique, eau et éther, vers 18 degrés.*

Poids contenu dans 10 c. c. de la liqueur aqueuse (*p*).	C
4,1	26
2,2	36
1,0	40
0,35	47

$$C = 49 - 5,6\,p.$$

V. *Acide tartrique, eau et éther, vers 20 degrés.*

$p = 5,26$	$C = 91$
2,60	96
1,00	120
0,4	130

$$C = 133 - 8\,p.$$

Le coefficient est notablement plus faible pour l'acide racémique.

VI. *Acide acétique, eau et éther, vers 18 degrés.*

$p = 2,0$	1,2
1,0	1,4
0,3	1,8
0,1	2,3

L'étude des acides malique, tartrique et acétique montre que le coefficient varie plus rapidement avec la concentration quand on opère sur des corps très-solubles, que sur des corps qui le sont moins : cette différence s'explique parce que les solutions concentrées d'acide tartrique ou d'acide acétique dissolvent l'éther suivant d'autres propor-

tions que les solutions étendues : les dissolvants réels ne sont donc pas comparables.

VII et VIII. Les *acides sulfurique* et *chlorhydrique* donnent lieu à une remarque analogue. L'éther ne les dissout d'une manière sensible que lorsqu'ils sont concentrés ; dès que les solutions aqueuses sont un peu étendues, la proportion d'acide que l'éther leur enlève, sans être nulle, devient si petite qu'elle ne se prête plus à des mesures précises.

IX. *Ammoniaque, éther et eau vers 17 degrés.*

$p = 0,71$	$C = 83$
0,52	100
0,27	135

Ces dosages présentent quelque incertitude à cause de la grande volatilité de l'ammoniaque.

X. *Brome, eau et sulfure de carbone.*

p dans 10 c. c. d'eau.	p' dans 10 c. c. de l'autre liqueur.	
0,176	10,2	1:58
0,030	2,46	1:82
0,020	1,55	1:78
0,0011	0,09	1:80

Le brome attaque lentement le sulfure de carbone.

XI. *Iode, eau et sulfure de carbone à 18 degrés.*

p dans 10 c. c. d'eau.	p' dans 10 c. c. de CS^2.	C
0,0041	1,74	1:420
0,0032	1,29	1:400
0,0016	0,66	1:410
0,0010	0,41	1:410
0,00017	0,076	1:440

Sur les lois qui président au partage d'un corps entre deux dissolvants (Théorie), par M. BERTHELOT.

1. L'existence d'un coefficient de partage indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants, lorsque ceux-ci forment deux couches distinctes, peut être expliquée de la manière suivante. Supposons les deux liquides superposés et le corps dissous réparti uniformément dans chacun d'eux : pour que l'équilibre subsiste, il faut et il suffit qu'il ait lieu à la surface de contact des deux liquides ; car là seulement s'exercent les actions qui tendent à faire passer le corps dissous de l'un des liquides dans l'autre. A l'un quelconque des deux liquides on peut donc ajouter un volume arbitraire du même liquide, saturé au même degré par le corps dissous, sans troubler l'équilibre.

Le partage d'un corps entre deux dissolvants, le partage d'un gaz

entre un liquide et un espace vide superposé, la formation d'une vapeur saturée en présence d'un excès de liquide, la dissolution d'un corps solide dans un liquide, la décomposition limitée d'un corps solide ou liquide qui dégage des gaz, toutes ces répartitions, dis-je, obéissent à des lois analogues, parce qu'elles sont déterminées uniquement par les actions qui s'exercent à la surface de séparation des deux portions distinctes d'une masse hétérogène. Les mêmes raisonnements montrent que l'équilibre final est réglé dans tous les cas par un certain rapport fixe ou coefficient, indépendant des volumes relatifs des deux systèmes mis en présence.

2. Attachons-nous spécialement au coefficient de partage d'un corps entre deux dissolvants. Il est naturel de comparer ce coefficient avec les solubilités du corps dans chacun des dissolvants envisagé séparément. Le dissolvant le plus actif, je veux dire celui dans lequel le corps est le plus soluble isolément, est aussi celui qui en prend à volume égal la plus forte proportion, les deux liquides étant en présence; cette relation, presque évidente, ne nous a pas offert d'exception.

3. Mais le coefficient de partage varie avec la concentration; il varie par degrés successifs et continus. En général l'influence du dissolvant le plus actif s'exalte par la dilution; cependant l'acide succinique, en présence de l'eau et de l'éther, fait exception. A mesure que les liqueurs deviennent plus étendues, le coefficient semble, pour tous les systèmes expérimentés, tendre vers une certaine limite, limite qu'il suffit d'envisager dans la plupart des applications.

4. Substituons donc cette limite au coefficient, pour plus de simplicité, dans les déductions qui vont suivre. Pour enlever à l'aide d'un dissolvant un corps dissous dans un autre liquide, un même volume du nouveau dissolvant peut être utilisé de deux manières différentes, selon qu'il est employé d'un seul coup ou par fractions égales et successives. Dans ce dernier cas, la quantité (1) qui demeure dissoute par le liquide primitif décroît suivant une progression géométrique : $\frac{A}{B} = (1 + k)^n$; tandis que le même volume étant employé d'un seul coup on a : $\frac{A}{B} = 1 + nk$.

5. D'après ces mêmes lois, il est en général facile de s'assurer si un corps dissous dans un liquide et susceptible d'être partagé par un autre dissolvant est un principe défini ou un mélange. Il suffit d'agiter la

(1) A est le poids total du corps dissous avant tout partage; B le poids qui demeure dans le dissolvant primitif à la fin de l'essai; k le poids dissous par l'une des n fractions du second dissolvant, au début.

liqueur avec plusieurs portions successives de l'autre dissolvant et de déterminer chaque fois le coefficient de partage. Si la liqueur est convenablement étendue, les valeurs successives de ce coefficient seront constantes ou sensiblement, dans le cas d'un principe défini. Au contraire, dans le cas d'un mélange, elles varieront d'autant plus rapidement que chacun des principes mélangés sera caractérisé par un coefficient de partage plus différent des autres. De là résultent certains préceptes précis pour la séparation des corps dissous, principes trop aisés à formuler pour y insister davantage.

6. Dans ce qui précède, nous avons insisté surtout sur les coefficients de partage tels qu'on les a observés avec des liqueurs étendues, parce que c'est le cas le plus intéressant dans les applications; mais, pour compléter la théorie il est nécessaire d'envisager aussi les liqueurs concentrées. A mesure que les liqueurs deviennent plus concentrées, le coefficient tend aussi vers une certaine limite, du moins dans le cas où le corps soluble possède une solubilité finie dans chacune des liqueurs. A première vue, il semblerait que cette limite dût être exprimée par le rapport des solubilités dans les deux liquides envisagés isolément. Cependant nous avons reconnu, non sans surprise, qu'il n'en est pas ainsi : il se passe ici quelque chose d'analogue à la diminution de tension de vapeur des liquides mélangés, laquelle est d'ordinaire moindre que la somme des tensions séparées.

Soit, par exemple, l'iode en présence de l'eau et du sulfure de carbone. A 18 degrés, 10 centimètres cubes de sulfure de carbone saturé séparément renferment $1^{gr},85$ d'iode; et 10 centimètres cubes d'eau saturée, $0^{gr},014$ (ce dernier chiffre augmente un peu avec le temps, mais, à ce qu'il semble, par suite d'une formation lente d'acide iodhydrique) ; le rapport est 1 : 132. Or, en agitant le sulfure de carbone presque saturé d'iode avec de l'eau, nous avons trouvé, à 18 degrés, que 10 centimètres cubes de la liqueur sulfocarbonique retiennent 1,74 d'iode, et 10 centimètres cubes de la liqueur aqueuse, 0,0042 ; rapport, 1 : 410, c'est-à-dire trois fois moindre.

De même pour l'acide succinique en présence de l'eau et de l'éther, bien que l'écart soit moins considérable. En effet :

A 15 degrés, 10 centimètres cubes d'eau saturée séparément d'acide succinique en renferment 0,584; densité : 1,0177 ;

A 16 degrés, 10 centimètres cubes d'éther anhydre saturé renferment 0,056 ; densité : 0,7257 ;

Rapport des solubilités : 10,4. Or le coefficient de partage calculé pour cette concentration même serait 6,8.

Comme ce dernier chiffre se rapporte à l'eau saturée d'éther et à l'éther saturé d'eau, nous avons cru devoir répéter l'expérience en agitant l'eau et l'éther simultanément avec un excès d'acide succinique.

A 15 degrés, 10 centimètres cubes de la liqueur aqueuse ainsi préparée renferment 0,609 d'acide succinique; et 10 centimètres cubes de la liqueur éthérée 0,103. Le rapport, 6,0, est cette fois inférieur au coefficient 6,9.

Le coefficient de partage n'est donc pas identique, même pour les liqueurs très-concentrées, avec le rapport des solubilités.

7. Au surplus, il est facile de concevoir qu'il ne saurait en être ainsi, lorsqu'on étudie les liqueurs concentrées dans le cas où le corps soluble se mêle en toutes proportions avec un des dissolvants, tout en conservant une solubilité limitée dans l'autre dissolvant. Le brome, par exemple, se mêle en toutes proportions avec le sulfure de carbone, tandis qu'il possède une solubilité limitée dans l'eau : 10 centimètres cubes d'eau saturée à 20 degrés renferment $0^{gr},325$ de brome. Or nous avons trouvé le coefficient de partage du brome entre l'eau et le sulfure de carbone voisin de 1 : 80 pour presque toutes les solutions. Même dans le cas extrême où 10 centimètres cubes de liqueur sulfocarbonique renfermaient $10^{gr},15$ de brome, 10 centimètres cubes de la liqueur aqueuse contenaient seulement 0,176 de brome, c'est-à-dire la moitié de la quantité correspondante à la saturation. Le rapport des solubilités séparées est ici infini, tandis que le coefficient de partage demeure fini.

8. Reste à envisager les liqueurs concentrées dans le cas où les deux solubilités sont infinies, c'est-à-dire où le corps soluble se mêle en toutes proportions avec chacun des deux dissolvants envisagés séparément. Tel est l'acide acétique en présence de l'eau et de l'éther. Ici se produisent des phénomènes tout particuliers. Si l'on mêle une grande quantité d'acide acétique pur avec une petite quantité d'eau, l'éther dissout ce mélange en toutes proportions. En augmentant peu à peu la quantité d'eau, il arrive un moment où la liqueur se sépare en deux couches : ce moment dépend du rapport entre l'acide acétique et l'éther. Les deux couches ainsi formées renferment toutes deux les trois liquides, eau, éther, acide acétique, en proportion notable quoique inégale; et leur composition relative en éther et acide change de nouveau beaucoup par l'addition d'une faible quantité d'eau. La présence d'une grande quantité d'acide acétique accroît d'autre part la solubilité de l'éther dans l'eau, en donnant lieu à des solutions spé-

ciales; et l'addition de nouvelles quantités d'éther à ces dissolutions donne lieu à des phénomènes analogues à ceux qui viennent d'être décrits. En raison de ces phénomènes, c'est seulement dans la série des systèmes où la proportion d'acide acétique est beaucoup plus faible que celle de l'eau ou de l'éther, c'est seulement, dis-je, dans de tels systèmes qu'il est permis d'envisager la liqueur aqueuse et la liqueur éthérée comme jouant le rôle de dissolvants comparables dans toute la série.

9. Résumons maintenant en peu de mots quelques relations simples entre la composition des acides organiques et le coefficient de partage.

L'éther enlève à l'eau en plus fortes proportions :

1° L'acide homologue le plus carburé

$C^8H^6O^8 : C = 5,1 + 3$ p. $\qquad C^4H^2O^8 : C = 10,5 - 3,3$ p.

$C^8H^8O^4$. comparé à $C^4H^4O^4$

2° L'acide monobasique de préférence à l'acide bibasique correspondant

$C^4H^4O^4 : C$ voisin de 2. $\qquad C^4H^2O^8 : C = 10,5 - 3,3$ p.

$C^8H^8O^4$ comparé à $C^8H^6O^8$.

3° L'acide monobasique de préférence à un acide bibasique de composition très-voisine :

$C^4H^4O^4$ comparé à $C^8H^6O^8$.

4° Les acides les moins oxygénés de préférence aux acides qui renferment autant de carbone et d'hydrogène :

$C^8H^6O^8 : C = 5,1 + 3$ p. $\qquad C^8H^6O^{10} : C = 49 - 5,6$ p.

$C^8H^6O^{12} : C = 133 - 8$ p.

10. *Deux corps étant mis en présence simultanément de deux dissolvants se partagent entre eux comme si chacun de ces corps agissait isolément.* — Cette relation fort importante a été vérifiée avec l'eau et l'éther sur divers mélanges acétotartriques, acétoxaliques et oxalotartriques. Elle est analogue à la loi de solubilité des gaz mélangés; mais elle n'est vraie que pour des liqueurs étendues.

Recherches sur l'état des sels dans les dissolutions, par MM. BERTHELOT et L. DE SAINT-MARTIN.

Étant connues les lois suivant lesquelles un corps se partage entre deux dissolvants, on peut en conclure l'existence et la proportion de ce corps dans une liqueur donnée, par exemple dans une dissolution aqueuse. C'est par cette méthode que nous avons étudié l'état réel des sels acides dissous et le partage d'une base entre divers acides. Dans

l'exposé qui suit, nous admettrons donc que l'éther agité avec une liqueur aqueuse (saturée d'éther) met en évidence un état préexistant, sans déterminer celui-ci. Cette supposition est la plus vraisemblable, quoiqu'elle ne soit pas absolument démontrée. En effet, l'observation prouve que les phénomènes constatés dépendent surtout de l'action de l'eau (saturée d'éther) sur le mélange salin ; tandis qu'ils ne varient ni en raison de la solubilité des acides dans l'éther, ni en raison du volume de l'éther employé. Ce dernier n'influe sur la décomposition opérée dans la liqueur aqueuse que d'une manière indirecte et à cause des petites quantités d'acide qu'il fait sortir du champ de l'action chimique proprement dite; mais si l'on a soin de compenser cette perte, la réaction opérée dans la solution aqueuse devient indépendante du volume de l'éther : nous nous en sommes assurés en opérant sur les solutions de bisuccinate de potasse.

I. Des sels acides en dissolution.

1. *Les sels acides formés par un acide monobasique n'existent pas en dissolution.* — En effet, étant donnée une liqueur renfermant 30 p. °/₀ ou moins de biacétate de soude, l'éther lui enlève une partie de l'acide acétique, à l'exclusion de l'acétate ou du biacétate alcalin; en outre le coefficient de partage est exactement le même qu'avec une solution d'acide acétique pur de même titre, sur laquelle on opère simultanément et dans des conditions identiques. Mêmes résultats avec le bibenzonate de potasse, en opérant soit avec l'éther, soit avec le chloroforme, soit avec le sulfure de carbone.

2. Au contraire, *les sels acides formés par un acide bibasique subsistent en partie en dissolution et sont en partie décomposés.* — Nous avons opéré avec des solutions de bioxalates de potasse et d'ammoniaque, de bitartrate de potasse et surtout de bisuccinates de potasse et d'ammoniaque, sels plus solubles dans l'eau que les précédents et renfermant un acide plus soluble dans l'éther. Tous ces sels acides sont insolubles dans l'éther, aussi bien que les sels neutres correspondants.

Par exemple, dans une solution renfermant 16 gr. 5 de bioxalate de potasse au litre, un dixième du sel environ est décomposé en oxalate neutre et acide oxalique. Dans une solution renfermant 25 gr. de bioxalate d'ammoniaque au litre, un treizième du sel est décomposé. Dans une solution renfermant 53 gr. de bisuccinate de potasse au litre, les trois dixièmes du sel sont décomposés en sel neutre et acide libre. La proportion décomposée est à peu près la même (un tiers) avec une solution renfermant 36 gr. de bisuccinate d'ammoniaque.

La quantité décomposée s'accroît lentement et d'une manière continue avec la dilution. Ainsi, dans des solutions de bisuccinate de potasse renfermant depuis 53 gr. jusqu'à 6 gr. 6 au litre, la quantité du sel décomposé a varié seulement depuis 30 centièmes jusqu'à 43.

La quantité décomposée varie aussi d'une manière continue avec le rapport qui existe entre le sel neutre et l'acide excédant; elle varie de telle sorte que *la stabilité du sel acide est accrue soit par la présence d'un excès du sel neutre, soit par la présence d'un excès d'acide libre.*

Ces relations sont tout à fait comparables à celles qui caractérisent la formation des éthers : car la proportion d'un éther neutre qui peut se former en présence d'une même quantité d'eau est accrue soit par la présence d'un excès d'acide, soit par la présence d'un excès d'alcool.

La stabilité d'un sel acide est accrue d'ailleurs plus rapidement par la présence d'un certain excès d'acide que par celle d'un excès équivalent de sel neutre. Par exemple, le bisuccinate de potasse, $C^8H^5KO^8$, en présence d'un demi-équivalent de succinate neutre, $\frac{1}{2}$ $C^8H^4K^2O^8$, est décomposé au quart, tandis qu'il est à peine décomposé en présence d'une quantité d'acide succinique libre correspondante, $\frac{1}{2}$ $C^8H^6O^8$. Par la même raison, le quadroxalate de potasse dissous est entièrement dé composé en bioxalate et acide oxalique libre.

II. Partage des acides entre une même base.

Voici comment on a opéré. Dans la solution aqueuse d'un sel neutre formé par un acide que l'éther enlève à l'eau en proportion notable, on ajoute un autre acide, dont le coefficient de partage est très-différent du premier; puis on agite avec de l'éther et l'on détermine l'état final des deux liqueurs. On opère simultanément et dans les mêmes conditions avec deux autres liqueurs de même titre acide, mais renfermant chacune un seul des acides qui peuvent prendre naissance ou subsister dans la solution fondamentale. — On fait d'ailleurs varier dans celle-ci l'acide additionnel par degrés successifs, en commençant par de très-petites quantités; et l'on vérifie la nature réelle des corps dissous par l'éther. Nous avons ainsi reconnu les faits suivants :

1. Les acétates alcalins dissous sont décomposés en totalité ou sensiblement par les acides sulfurique, chlorhydrique, oxalique et même tartrique.

2. L'ammoniaque ne partage point la soude et la potasse combinées avec les acides acétique et oxalique en dissolution.

3. Au contraire, l'acide oxalique décompose en partie le chlorure de sodium dissous. Par exemple, en opérant sur une liqueur renfermant par litre 14 gr. d'acide oxalique et 20 gr. de chlorure de sodium, liqueur aussi concentrée que le permet la faible solubilité du bioxalate de soude et qui n'en déposait d'ailleurs aucune trace, nous avons trouvé qu'un dixième environ de l'acide oxalique s'était changé en bioxalate dissous : résultat confirmé par ce fait qu'en augmentant un peu la proportion des corps dissous, on voit le bioxalate de soude se séparer en cristaux.

La méthode que nous venons de signaler s'applique à une multitude de problèmes de statique chimique : mais il suffit d'en avoir signalé le principe.

Sur la préparation de l'azote pur, par M. BERTHELOT.

La préparation de l'azote pur, facile en principe, ne laisse pas que de présenter quelques difficultés pratiques. C'est pourquoi je crois utile de signaler le procédé suivant, comme d'une exécution facile et n'exigeant aucun appareil particulier.

Dans un flacon de 10 à 15 litres, on introduit 200 gr. environ de tournure de cuivre (non mélangé avec d'autres métaux), et une quantité d'ammoniaque liquide capable de recouvrir en partie le métal. On ferme le flacon avec un bouchon muni d'un tube de sûreté et d'un tube à dégagement (ce dernier étant bouché à son extrémité libre, par le moyen d'un caoutchouc et d'une baguette de verre, ou d'une petite pince). On abandonne le tout pendant un jour ou deux, en agitant de temps en temps.

L'oxygène de l'air contenu dans le flacon est absorbé complétement, ainsi que celui de l'air, qui peut rentrer par le tube de sûreté en raison des variations de pression et de température.

Cela fait, on déplace l'azote du flacon à l'aide de l'eau contenue dans un autre flacon de même capacité, eau que l'on a dépouillée de l'oxygène dissous à l'aide d'un peu d'ammoniaque et de tournure de cuivre. On lave l'azote dans l'acide sulfurique concentré et on le recueille sur l'eau ou sur le mercure, à moins qu'on ne veuille l'utiliser immédiatement dans quelque réaction.

Réaction du phénol sur l'ammoniaque, par M. BERTHELOT.

On enseigne en général que le phénol ammoniacal se change en aniline à une haute température :

$$C^{12}H^6O^2 + AzH^3 = C^{12}H^7Az + H^2O^2.$$

Ayant conçu quelque doute sur l'exactitude de cette réaction, j'ai saturé de gaz ammoniac du phénol liquéfié par la chaleur, et j'ai chauffé le mélange, dans un tube scellé, à 280° pendant vingt-quatre heures.

Le contenu du tube a été agité avec de l'acide sulfurique étendu; la partie aqueuse décantée, filtrée, agitée avec de l'éther pour séparer les dernières traces de phénol, décantée et filtrée de nouveau.

A cette liqueur aqueuse, qui devait contenir l'aniline, j'ai ajouté un excès de potasse, puis je l'ai agitée de nouveau avec de l'éther. Ce dernier, traité par une solution aqueuse de chlorure de chaux, a fourni une légère coloration violette.

J'ai, d'ailleurs, vérifié que le phénol ammoniacal primitif, soumis à la même série de traitement, ne donnait aucune réaction d'aniline. Mais il suffirait d'y ajouter un ou deux millièmes d'aniline pour obtenir à la fin du traitement une coloration plus foncée que celle du phénol ammoniacal, chauffé à 280°.

J'ai répété l'expérience à 360°; la coloration finale a été à peine plus sensible que plus haut.

Le phénol mêlé soit de chlorhydrate d'ammoniaque, soit d'iodhydrate d'ammoniaque, et chauffé à 360° pendant plusieurs heures, n'a pas fourni trace d'aniline.

Il résulte de ces observations que le phénol ammoniacal ne se change en aniline ni à 280° ni à 360°; mais il en fournit une trace à peine appréciable, due soit à quelque impureté, soit à quelque réaction accessoire.

Réciproquement, l'aniline chauffée avec 10 parties d'eau à 310° pendant vingt heures, n'a pas fourni trace de phénol.

Sur la distillation des liquides surchauffés, par M. BERTHELOT.

On sait que les liquides peuvent être chauffés sans bouillir, au-dessus de la température à laquelle leur tension de vapeur fait équilibre à la pression atmosphérique : il suffit qu'ils aient été purgés, par une ébullition préalable ou autrement, des gaz tenus en dissolution. Ces phénomènes ont été l'objet des expériences de MM. Donny, Dufour, et de beaucoup d'autres physiciens.

Mais il ne faudrait pas croire qu'un liquide ainsi surchauffé ne puisse point distiller. Loin de là : la distillation se produit par la surface et souvent avec une rapidité plus grande que si l'on opérait par ébullition normale.

J'ai déjà observé ces phénomènes, il y a longtemps, en distillant les essences de térébenthine dans le vide, ou plus exactement sous une pression de quelques centimètres.

Quand l'ébullition a dégagé les gaz dissous, il suffit de laisser la pression augmenter un peu, l'ébullition cesse : on peut alors abaisser la pression bien au-dessous du terme précédemment atteint. L'ébullition se produisant, par exemple, sous une pression de 50^{mm}, on peut la laisser tomber; puis, à la même température, abaisser la pression jusqu'à 5 ou 6 millimètres, en opérant avec prudence.

La distillation se produit alors avec une grande rapidité; pourvu que l'on évite tout choc ou vibration capable de provoquer une ébullition, qui serait alors presque explosive. C'est même dans ces conditions qu'il me semble convenable de se placer pour opérer les distillations dans le vide, attendu que l'on évite ainsi les petites projections qui accompagnent toute ébullition proprement dite, spécialement dans le vide.

Les mêmes phénomènes peuvent être aussi observés sous la pression atmosphérique avec un grand nombre de liquides. Par exemple, l'éther bromhydrique pur, qui bout à 38°,5, présente presque toujours ces effets à quelque degré. En opérant avec prudence, j'ai vu ce liquide se surchauffer jusqu'à 51°. Il suffisait alors d'une vibration pour amener une ébullition violente, et faire retomber subitement la température à 39°.

La distillation superficielle de l'éther bromhydrique surchauffé est accompagnée souvent par la formation d'un ou de deux sphéroïdes pleins et liquides, qui s'isolent de la masse et tournoient, en se promenant rapidement à la surface sous l'influence des courants de vapeur environnants. L'existence de ces sphéroïdes liquides, parfois très-volumineux, n'exclut nullement la surchauffe. Elle n'est pas liée d'ailleurs à la surchauffe d'une manière nécessaire; car l'essence de térébenthine pure et bien d'autres liquides organiques, agités vivement, se couvrent de gouttelettes ou perles liquides qui demeurent séparées de la masse par une mince couche d'air et flottent parfois pendant plusieurs minutes, en offrant un aspect analogue à celui des liquides à l'état dit sphéroïdal.

Action du perchlorure de phosphore sur l'iodoforme, par M. Arm. GAUTIER.

En 1824 (1), Serullas, en soumettant l'iodoforme qu'il venait de dé-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, [2], t. XXV, p. 319.

couvrir à l'action du perchlorure de phosphore, obtint un liquide, auquel il donna le nom de protohydriodure de carbone, et qu'il supposait être l'iodoforme primitif privé d'une partie de son iode. Ce liquide se produisait en effet avec dépôt abondant d'iode, se colorait fortement à l'air en brun rougeâtre, et donnait, quand on le faisait passer en vapeur sur du fer incandescent, du carbone, de l'hydrogène et de l'iodure de fer.

Quand, en 1858, Boutlerow découvrit l'iodure de méthylène CH^2I^2, il admit que le corps de Serullas était identique avec celui-ci, mais il ne paraît point en parler comme ayant répété cette expérience.

L'interprétation de Boutlerow et celle de Serullas ayant laissé quelques doutes dans mon esprit, j'ai refait cette expérience et suis arrivé à la conclusion très-différente que le corps qui résulte de cette réaction n'est autre que le chloroforme, qui avait été ainsi entre les mains de Serullas six ans avant qu'il eût été retrouvé et étudié par Soubeyran, Liebig et Guthrie, auxquels on en attribue la découverte.

Après avoir broyé l'iodoforme et le perchlorure de phosphore, on les mêle exactement et rapidement, et on les chauffe au bain de sable dans une petite fiole munie d'un tube abducteur, jusqu'à ce que commencent à apparaître des vapeurs violettes; on enlève le feu à ce moment et la réaction continue.

Le produit de la distillation est reçu dans un matras bien refroidi. On observe, quand on a bien opéré, qu'il ne se dégage pas d'acide chlorhydrique ou iodhydrique. Il reste dans la fiole un très-abondant dépôt d'iode et un peu de perchlorure en excès.

Le liquide dense qui a distillé est lavé avec de l'eau bien froide, tant que celle-ci s'acidifie, et en dernier lieu traité par une solution très-étendue de potasse caustique. Les corps que l'on trouve en solution dans les eaux de lavage sont les acides phosphoreux et chlorhydrique, provenant de la transformation du protochlorure de phosphore dans lequel se transforme le perchlorure.

La liqueur qui reste après ces lavages est extrêmement altérable à l'air. Elle se colore fortement en rose et en brun rougeâtre. Après avoir été laissée en contact avec du carbonate de potasse sec, elle a été rectifiée.

Elle se compose presque en totalité d'un corps bouillant à 61°, qui a été séparé, et d'une très-faible portion d'un liquide très-iodé et dont l'ébullition fait arriver le thermomètre jusqu'à 127°. Il est très-altérable à l'air, qui en chasse de l'iode.

Le corps bouillant à 61° a été analysé et a donné les résultats suivants :

Expérience.	Théorie pour $CHCl^3$.
C = 9,91	10,04
H = 0,98	0,84
Cl = 89,56	89,12

Ainsi ce corps a la composition du chloroforme; il en a aussi le point d'ébullition, l'odeur, la saveur; enfin, traité par la potasse alcoolique à chaud, il donne un mélange de formiate et de chlorure de potassium. Le corps qui résulte de la réaction de Serullas est donc le chloroforme, qui se produit suivant l'équation

$$2CHI^3 + 3PCl^5 = 2CHCl^3 + I^6 + 3PCl^3.$$

C'est un des cas dans lesquels le perchlorure de phosphore cède son chlore sans qu'il y ait double échange réciproque.

Quant à la très-faible portion du liquide bouillant à une température plus élevée et rougissant rapidement à l'air, il paraît par ses propriétés correspondre à un iodure de méthyle chloré; c'est lui qui avait fait penser à Serullas que le composé qu'il avait obtenu dans cette réaction était un hydriodure de carbone.

Des propriétés de l'acide iodique, par M. Alfred DITTE.

J'extrais d'un travail complet sur l'acide iodique et ses composés quelques réactions qui m'ont paru nouvelles et intéressantes.

I. — ACIDE IODIQUE ANHYDRE.

L'acide iodique anhydre est une poudre blanche, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme et les essences hydrocarbonées; la chaleur le décompose vers 300° en iode et oxygène. Sa densité à 0° est 4,487, son coefficient de dilatation entre 0° et 51°, est 0,000066; c'est une matière dont les propriétés oxydantes sont très-énergiques.

L'hydrogène n'agit pas sur l'acide iodique à la pression ordinaire même à 300°, température à laquelle il se décompose. En opérant à 250° dans un tube scellé, la pression de l'hydrogène atteint 1 atm. 9 environ; il se forme de l'eau, de l'iode, et l'hydrogène disparaît. La réaction se produit à la pression ordinaire en présence de la mousse de platine, dont le rôle est ici seulement d'augmenter la pression du gaz, en le condensant à son intérieur.

L'oxyde de carbone est sans action à froid, mais quand on échauffe avec une lampe un des points de l'acide iodique, sa réduction com-

mence avec production d'iode et d'acide carbonique, la chaleur dégagée suffit, quand le courant gazeux n'est pas très-lent, pour que la réaction continue d'elle-même, mais sans incandescence, et que l'acide iodique soit entièrement décomposé.

L'acide sulfureux passant sur de l'acide iodique légèrement chauffé, le réduit en produisant des vapeurs d'iode et d'acide sulfurique anhydre. L'acide iodique non encore attaqué se colore en jaune citron, et retient alors un peu d'iode et d'acide sulfurique anhydre. Mais cette matière jaune, abandonnée dans un vase fermé, redevient blanche, tandis que l'iode qu'elle renferme se sépare en cristaux; sa composition, variable avec la température à laquelle on a porté la masse, ne correspond pas à la formule $5IO^5,SO^3$ de Kæmmerer (1), et quand on maintient assez longtemps le courant de gaz sulfureux, on n'obtient que de l'iode et de l'acide sulfurique anhydre.

L'action de l'*hydrogène sulfuré* est très-énergique; elle a lieu à froid, et s'accompagne d'un dégagement considérable de chaleur, quelquefois de lumière. Le premier contact du gaz colore fortement l'acide iodique, et les produits de la réaction sont de l'iode, du soufre, de l'acide iodhydrique et de l'eau.

L'acide *chlorhydrique gazeux* décompose également à froid l'acide iodique anhydre avec production de chaleur; on obtient de l'eau et du trichlorure d'iode. Quand l'acide iodique est en excès, il retient l'eau formée, et le chlorure d'iode se condense en cristaux orangés dans les parties froides de l'appareil.

L'action du *gaz ammoniac* enfin, nulle à la température ordinaire, devient très-vive quand on chauffe légèrement l'acide iodique, et dégage assez de chaleur pour se continuer d'elle-même; la réduction est complète et donne naissance à de l'eau, tandis que de l'azote et de l'iode se séparent.

II. — ACIDE IODIQUE HYDRATÉ.

L'acide *iodique monohydraté* est un corps solide incolore, transparent, dont les cristaux, étudiés par MM. Schabus, Rammelsberg et Marignac (2), dérivent d'un prisme rhomboïdal droit. On a décrit deux hydrates de l'acide iodique. IO^5 1/3 HO et IO^5HO. En étudiant la tension de la vapeur d'eau que dégage l'acide iodique à une température donnée, par les méthodes qu'ont suivies M. Debray dans l'étude de la

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 61. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIII, p. 65.

(2) *Jahresbericht*, 1853, p. 330; 1854, p. 124, 310.

dissociation du carbonate de chaux et des sels hydratés, et M. Isambert dans celle des chlorures ammoniacaux; j'ai constaté que, quelle que soit la quantité d'acide anhydre que l'on mélange à l'acide monohydraté, la tension de l'eau est toujours la même à une température déterminée. Cette tension est donc indépendante de la quantité d'acide iodique anhydre; elle est d'ailleurs la même qu'avec l'acide monohydraté; par conséquent, l'acide IO^5 1/3 HO n'existe pas, et l'hydrate IO^5HO est la seule combinaison de l'acide iodique anhydre dans l'eau.

L'acide iodique monohydraté a pour densité 4,629 à 0°; son coefficient de dilatation entre 0° et 51° est 0,000237; il est facilement soluble dans l'eau, sans variation sensible de température, en donnant un liquide limpide et lourd qui bout à 104° sous la pression de 760^{mm}, et dont la densité à 12°5 est 2,842. Il est peu soluble dans l'alcool, et ne se dissout pas dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et les essences hydrocarbonées.

Les métalloïdes décomposent pour la plupart sa solution aqueuse en s'emparant de l'oxygène et mettant l'iode en liberté.

Lorsqu'on plonge un morceau de *phosphore ordinaire* dans une dissolution concentrée d'acide iodique, il devient immédiatement brun à la surface : la liqueur se colore, la température s'élève, le phosphore fond, et bientôt l'échauffement de la masse devenant très-considérable, d'abondantes vapeurs d'iode se dégagent; le phosphore disparaît en entier, et l'on trouve dans la liqueur refroidie et limpide des cristaux d'iode et de l'acide phosphorique en dissolution. L'action est la même, quoique moins vive avec une liqueur étendue; mais si diluée qu'elle soit, le phosphore la décompose; il donne alors des acides iodhydrique et phosphorique, tandis que l'acide iodique est entièrement réduit.

Le *phosphore rouge* agit également à froid sur l'acide iodique concentré; la liqueur, qui s'échauffe beaucoup, dégage des quantités de vapeurs d'iode et retient de l'acide phosphorique dissous. La décomposition, d'autant moins énergique que la liqueur est plus étendue, s'accomplit toujours avec formation d'acide phosphorique, tandis que de l'iode est mis en liberté.

Quand on met une solution concentrée d'acide iodique en contact avec de l'*arsenic en poudre*, la réaction est instantanée, une élévation considérable de température se manifeste, et de l'iode se dégage pendant que l'arsenic se transforme entièrement en acide arsénique. La liqueur, même très-étendue, est toujours attaquée à froid, comme le prouve sa coloration par l'iode mis en liberté. Si l'arsenic est en gros fragments et en excès par rapport à l'acide iodique, l'action ne com-

mence que vers 30°, et une portion de l'arsenic passe à l'état d'acide arsénieux.

Ces réactions du phosphore et de l'arsenic s'effectuent facilement et donnent des produits simples; je compte en profiter pour déterminer la chaleur de combustion de l'iode.

Le *charbon* n'agit pas sur l'acide iodique concentré et bouillant; mais quand on chauffe dans un tube scellé un mélange d'acide iodique et de charbon en poudre, ce dernier peut être oxydé entièrement. J'ai opéré sur les diverses variétés du carbone, elles m'ont fourni les résultats qui suivent :

Le *charbon de bois* purifié, en le soumettant à l'action du chlore et le lavant longtemps, puis chauffé avec de l'acide iodique jusqu'à 160°, se transforme tout entier en acide cabonique et laisse de l'iode sous la forme d'un culot fondu.

Le *charbon de sucre* disparaît entre 175° et 180°, en donnant de l'iode et de l'acide carbonique; il en est de même du noir de fumée calciné.

Le *charbon compacte des cornues à gaz* donne à 180° de l'acide carbonique, de l'iode et des traces d'une matière blanche insoluble dans l'alcool.

Le *coke du commerce* donne le même résultat avec un résidu blanc plus considérable. Cette matière blanche, d'autant plus abondante que le charbon est plus impur, provient de l'action de l'acide iodique sur les cendres; elle contient de l'acide iodique, de l'alumine, de la chaux avec un peu de magnésie, de la silice et de l'oxyde de fer.

La *houille* à 180° produit de l'acide carbonique et dégage de l'iode; la liqueur reste colorée en brun.

L'*anthracite* se dissout vers 210° avec production d'acide carbonique, d'iode et du résidu provenant des cendres.

Le *graphite* pur n'est attaqué que lentement et vers 240°, en donnant de l'iode et de l'acide carbonique; il faut un grand excès d'acide iodique et prolonger plusieurs heures son action pour que le graphite disparaisse en entier.

Enfin, le *diamant* résiste absolument, même à 260°.

En résumé, toutes les variétés du carbone, sauf le diamant, décomposent l'acide iodique à 260° ou avant, en passant à l'état d'acide carbonique et mettant l'iode en liberté.

Le *bore amorphe*, mis en contact avec l'acide iodique, le décompose à 40° environ, en donnant de l'acide borique et de l'iode. Cette réaction

est remarquable, les autres acides, même l'acide nitrofluorhydrique n'agissant pas sur le bore dans ces circonstances.

Le *bore cristallisé* disparaît totalement quand on le chauffe à 200° avec l'acide iodique, il se transforme en acide borique, l'iode est séparé.

Le *silicium amorphe* est difficilement attaqué; à 250° seulement il passe à l'état de silice en dégageant de l'iode; l'action est la même, mais beaucoup plus lente, quand le silicium est cristallisé.

Le *soufre* et le *sélénium* n'agissent sur l'acide iodique concentré ni à froid, ni à la température à laquelle il bout. Chauffés à 150° dans un tube fermé, ils se transforment : le soufre, en acide sulfurique, le sélénium, en acide sélénieux.

Les carbures *d'hydrogène* peuvent s'oxyder sous l'influence de l'acide iodique. N'ayant pas terminé l'étude de leur action, je dirai seulement quelques mots de ces composés.

L'*acétylène* n'est pas attaqué à froid, on ne constate du moins aucune action en l'espace de quelques jours; mais lorsqu'on chauffe vers 220°, dans un tube plein de gaz acétylène, un mélange de deux dissolutions d'acétylène et d'acide iodique, le gaz est oxydé, donne de l'acide carbonique, et l'on trouve parfois un peu d'acide acétique dans la liqueur. Ce dernier se transforme d'ailleurs en acide carbonique, sous l'influence prolongée de l'acide iodique en excès.

La *benzine* n'est pas attaquée à 100° par l'acide iodique anhydre; à 220° elle donne de l'acide carbonique et de l'eau.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur une nouvelle méthode de préparation de l'acide azotique anhydre, par **MM. ODET** et **VIGNON** (1).

L'appareil consiste en deux tubes en U soudés ensemble, chauffés à 60° et contenant chacun de 140 à 150 grammes d'azotate d'argent.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1142.

Dans le premier de ces tubes on fait arriver goutte à goutte de l'oxychlorure de phosphore contenu dans un petit vase de Mariotte : il se forme du chlorure d'azotyle : ce corps réagit sur l'azotate d'argent du second tube ; à celui-ci est soudé le tube condenseur muni d'un petit réservoir qui retient les produits liquides. Le tube condenseur est placé dans un mélange réfrigérant à — 25°.

Il n'y a pas dégagement d'oxygène, mais formation de phosphate d'argent et de chlorure d'argent.

Les équations de ces deux réactions sont :

$$1^\circ \qquad 3\left\{\begin{matrix}AzO^4\\Ag\end{matrix}\right\}O^2 + \begin{matrix}PO^2\\Cl^3\end{matrix} = \begin{matrix}PO^2\\3Ag\end{matrix}\Big\}O^6 + 3\left\{\begin{matrix}AzO^4\\Cl\end{matrix}\right.;$$

$$2^\circ \qquad \begin{matrix}AzO^4\\Ag\end{matrix}\Big\}O^2 + \begin{matrix}AzO^4\\Cl\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}AzO^4\\AzO^4\end{matrix}\Big\}O^2 + \begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\Big\}.$$

Préparation et purification du sulfure de carbone,
par **M. Th. SIDOT** (1).

L'influence de la température est considérable.

Au rouge sombre, 5 grammes de charbon ont donné 17 grammes de sulfure de carbone.

Au rouge, $6^{gr},3$ de charbon ont donné 29 grammes de sulfure de carbone.

Au rouge vif, $7^{gr},5$ de charbon ont donné 19 grammes de sulfure de carbone.

Il faut donc, pour obtenir le rendement maximum, atteindre le rouge et ne pas le dépasser ; ce dernier fait était connu, car M. Berthelot a montré que le sulfure de carbone se dissocie d'autant plus complétement que la température est plus élevée. Si l'on fait passer du sulfure de carbone sur de la braise portée au rouge vif dans un tube de porcelaine, tout le sulfure est décomposé après six passages successifs. Il ne se forme du protosulfure de carbone, ni à cette température, ni à une température rouge sombre.

L'auteur purifie le sulfure de carbone en le distillant une fois, puis en l'agitant avec du mercure propre jusqu'à ce qu'il ne noircisse plus la surface brillante de ce métal ; on ne doit pas opérer sur plus de 500 grammes de sulfure de carbone à la fois ; on l'agite avec le mercure dans un flacon bouché à l'émeri, on sépare le sulfure de mercure par un filtre, on passe le mercure dans un entonnoir effilé et on recommence l'agitation tant que le mercure se ternit. Des traces de sou-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1398.

fre dans du sulfure de carbone noircissent le mercure, tandis que si le sulfure de carbone est pur le mercure reste tout à fait brillant. Le sulfure de carbone pur a à peu près l'odeur de l'éther pur (1).

Recherches sur le sélénium, par M. B. BATHKE (2).

Ses modifications allotropiques. Le sélénium, chauffé à 100°, devient noir, opaque et insoluble dans le sulfure de carbone; lorsque, au contraire, on le refroidit brusquement après l'avoir fondu ou qu'on le précipite *à froid* de l'acide sélénieux par l'acide sulfureux, on obtient une poudre rouge, soluble dans le sulfure de carbone et cristallisant dans ce véhicule en prismes monocliniques. On a cru, en conséquence, pouvoir assimiler le sélénium rouge au soufre octaédrique, et le sélénium noir au soufre insoluble dans le sulfure de carbone. Mais l'on verra, au contraire, que le sélénium noir se place à côté du soufre octaédrique et le sélénium amorphe rouge à côté du soufre insoluble. Quant au sélénium rouge cristallisé, il correspond au soufre monoclinique.

Le sélénium amorphe rouge se forme dans des circonstances analogues à celles qui donnent naissance au soufre insoluble : décomposition de l'acide séléniodithionique ou du chlorure de sélénium; refroidissement brusque du sélénium fondu. De même, les réactions qui donnent du soufre octaédrique donnent aussi du sélénium noir.

La densité du sélénium noir est 4,80 ; celle du sélénium cristallisé, 4,46 à 4,51, et celle du sélénium rouge amorphe, 4,26; ces densités présentent les mêmes gradations que celles du soufre octaédrique, du soufre prismatique et du soufre mou.

L'auteur a cherché a obtenir le sélénium noir cristallisé, par dissolution. Le chlorure de soufre en prend de grande quantités, mais il se forme du chlorure de sélénium. Le chlorure de sélénium le dissout en abondance en donnant une liqueur sirupeuse d'où le sélénium se sépare lentement en petites masses sphériques réunies en grappes, mais il ne cristallise pas. Le séléniure de carbone, que l'auteur n'a pu obtenir que mélangé de CCl^4, se comporte comme CCl^4 lui-même, qui dissout un peu de sélénium rouge, mais pas de sélénium noir.

Le soufre se dissout abondamment dans le sulfure d'éthyle; le sélénium rouge se dissout en petite quantité, mais non le sélénium noir.

(1) M. Cloëz a fait connaître, dès l'année 1863, un mode de purification du sulfure de carbone. Voir *Bulletin de la Société chimique* (nouvelle série, t. III, p. 43, 1865).

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLII, p. 181. Novembre 1869.

Le séléniure d'éthyle dissout le sélénium rouge et noir en se colorant; mais, en raison de la petite quantité de matière, l'auteur n'a pu constater la cristallisation de sélénium noir.

Sulfure de sélénium. Lorsqu'on fond 1 atome de sélénium et 2 atomes du soufre, le produit se dissout totalement, quoiqu'avec difficulté, dans le sulfure de carbone. En soumettant cette solution à des cristallisations fractionnées, les cristaux qui se déposent successivement sont différents par leur couleur, par leurs dimensions et par leur solubilité; les dernières eaux mères ne présentaient qu'une cristallisation confuse dans laquelle on reconnaît des cristaux de soufre. Il n'est donc pas possible, par ce procédé, d'obtenir un produit constant.

H. Rose admet que le précipité obtenu par l'hydrogène sulfuré avec l'acide sélénieux constitue un simple mélange de 2 atomes de soufre et un atome de sélénium. Suivant l'auteur, ce précipité formé à froid se dissout dans le sulfure de carbone. Par l'évaporation spontanée de celui-ci, en séparant la première cristallisation, on obtient de petits cristaux rhomboïdaux ayant la couleur du bichromate de potasse, et dont la forme est différente de celle du soufre et de celle du sélénium; mais sa composition ne correspond pas à la formule SeS^2 qui exige 55,42 de sélénium, tandis que l'analyse a donné 63,86; c'est probablement un mélange de SeS^2 et d'un sulfure plus riche en sélénium.

L'auteur a ensuite fait agir l'hydrogène sélénié sur une solution aqueuse d'acide sulfureux $2SeH^2 + SO^2 = 2H^2O + Se^2S$.

Le précipité obtenu fut traité par l'eau bouillante pour transformer le sélénium en sa modification insoluble dans CS^2, puis séché à 100° et dissous dans le sulfure de carbone. Par des cristallisations fractionnées, on obtint successivement de petits cristaux arrondis, d'un rouge rubis, solubles seulement dans 6000 parties de CS^2 froid et dans 1000 parties de CS^2 bouillant, puis des prismes d'un rouge vif, solubles dans 263 parties de CS^2, et des tables rouge-orange solubles dans 57 parties de CS^2. Les premiers ont très-sensiblement la composition Se^2S, les seconds renferment 72,74 p. % de sélénium, et les troisièmes 64 à 66,5 p. % (comme les cristaux obtenus par SH^2 et SeO^2), ce qui est intermédiaire entre les formules Se^2S et SeS^2 qui exigent 83,25 et 55,40 p. % de sélénium. L'auteur considère ces cristaux comme des mélanges isomorphes de SeS^2 et Se^2S.

Il termine ce paragraphe par quelques déterminations cristallographiques.

L'analyse de ces cristaux a été faite en les dissolvant dans le cyanure

de potassium, précipitant le sélénium par de l'acide chlorhydrique étendu, puis dosant le soufre à l'état de sulfate de baryum après avoir rendu la liqueur filtrée alcaline et l'avoir traitée par le chlore. Il faut remarquer que le sulfocyanate de potassium donne un peu d'hydrogène sulfuré par l'action de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant; la perte est, du reste, très-peu considérable. Pour contrôler le poids de sélénium, celui-ci a été oxydé et précipité de nouveau par l'acide sulfureux. Il est à remarquer qu'on peut éprouver des pertes considérables de sélénium lorsqu'on concentre l'acide sélénieux avec de l'acide chlorhydrique, une partie se volatise; les sélénites ne paraissent pas éprouver cette déperdition. C'est pourquoi il ne faut pas oxyder le sélénium par l'eau régale, il vaut mieux employer le chromate de potasse et l'acide azotique.

Séléniure de carbone. Ce composé ne se forme pas comme le sulfure de carbone par union directe. D'après Berzelius, il se forme lorsqu'on fond du sélénium avec du ferrocyanure de potassium sec; l'auteur n'a rien observé de semblable; à la fin de l'opération seulement, il se dégagea un gaz combustible, mais en quantité très-minime; c'était du cyanogène, à en juger par l'odeur.

Mais l'auteur a pu l'obtenir en partant du chlorure de carbone; ce dernier est facilement transformé en sulfure de carbone par l'action du sulfure de phosphore $3CCl^4 + 2P^2S^5 = 3CS^2 + 4PSCl^3$. En remplaçant le sulfure par le séléniure de phosphore, on obtient du séléniure de carbone, seulement il faut employer le chlorure de carbone en vapeurs et à l'*état humide;* le rendement est très-faible. Pour obtenir le séléniure de phosphore, il suffit de chauffer dans un petit ballon 5 at. de séléniure avec 2 at. de phosphore; la combinaison se fait tranquillement et donne lieu à une masse vitreuse. On pulvérise celle-ci, on l'introduit dans un tube à combustion terminé par un récipient; on chauffe ce tube au rouge sombre et on y dirige les vapeurs du chlorure de carbone humide, après avoir rempli l'appareil d'hydrogène. La vapeur d'eau dans cette réaction commence par réagir sur le séléniure de phosphore pour donner de l'acide phosphorique et de l'hydrogène sélénié; c'est ce dernier qui réagit alors sur le chlorure :

$$CCl^4 + 2H^2Se = CSe^2 + 4HCl.$$

(Des expériences furent tentées en faisant arriver de l'hydrogène sélénié dans du chlorure de carbone bouillant, mais la réaction est très-lente.) L'expérience ayant duré une semaine, en cohobant le chlorure de carbone distillé, le produit fut traité par de l'eau bouillante jusqu'à

destruction complète du chlorure de sélénium formé par l'action du chlore (provenant du dédoublement de $2CCl^4$ en C^2Cl^6 et Cl^2) sur le séléniure de phosphore, puis séché et distillé. Le point d'ébullition s'élève de 77° (chlorure de carbone) au-delà de 100°; le résidu était formé de C^2Cl^6 solide. Le produit distillé est jaune; la potasse bouillante le colore en brun par suite de la formation de séléniure de potassium. Son odeur est désagréable et irrite les yeux. Ce liquide ne renferme néanmoins que 1 à 2 p. % de séléniure de carbone, ainsi que l'a montré l'analyse, le reste étant formé de C^2Cl^6 dissous dans CCl^4; il n'a pas été possible à l'auteur d'en séparer le séléniure de carbone.

Ce liquide fut traité par la potasse alcoolique pour produire le composé correspondant au xanthate de potassium; il se colora en rouge foncé; le liquide fut alors additionné d'eau pour séparer le chlorure de carbone, puis mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique étendu. La solution ayant été chauffée dans un appareil à reflux, il se forma dans le fond et dans le col du ballon une pellicule brillante insoluble dans tous les dissolvants et dont la faible quantité n'a pas permis de faire l'analyse; ce produit renferme du sélénium. En même temps, il se sépare une masse solide brune, imprégnée d'un produit huileux. Ce produit distillé dans un tube coudé, fermé à ses deux extrémités, fournit un liquide jaune d'or d'une odeur effroyable; le résidu était charbonneux et sélénifère. Ce liquide a été soumis à l'analyse; il renferme $C^5H^{10}Se^2O$, ou au moins se rapproche beaucoup de cette lyse; formule : c'est de l'*éther sélénioxanthique*.

Pour préparer le sélénioxanthate de potassium, l'auteur a fait tomber goutte à goutte une solution concentrée de potasse dans l'alcool absolu dans le liquide renfermant le séléniure de carbone. Le sel potassique s'est précipité alors en aiguilles feutrées jaunes. Ce sel, qu'il faut laver à l'éther et sécher dans le vide, est très-altérable; sa couleur se fonce peu à peu et il ne se dissout plus alors dans l'eau. Il renferme $C^3H^5Se^2OK$. Chauffé en solution alcoolique avec de l'acétate de plomb, il donne du séléniure de plomb. Sa solution décolore l'iodure ioduré de potassium, en se troublant.

Essais de préparation du séléniure et du sulfure de tétréthyle. Le soufre et le sélénium paraissent, dans beaucoup de composés, jouer le rôle de radicaux tétratomiques. Ainsi il existe un tétrachlorure de sélénium $SeCl^4$; c'est pour établir cette atomicité que l'auteur a tenté de produire les composés tétréthylés.

Le tétrachlorure de sélénium réagit très-énergiquement sur le zinc-

éthyle; il se forme entre autres produits du séléniure de zinc. La réaction est plus calme si l'on étend le zinc-éthyle de 5 vol. d'éther; on obtient alors un composé organique de sélénium, difficile à séparer du chlorure de zinc, mais qu'on obtient plus facilement à l'aide du chlorure de sélénéthyle.

Pour préparer le sélénéthyle $(C^2H^5)^2Se$, il faut faire réagir le séléniure de potassium K^2Se sur l'éthylsulfate de potassium, mais la préparation du monoséléniure de potassium est difficile à cause de la formation constante du biséléniure. Ce dernier se forme même lorsqu'on réduit le sélénite de potassium par du charbon, à cause de l'humidité retenue énergiquement par ce dernier. L'auteur introduit du séléniure de phosphore P^2Se^5 pur dans une solution concentrée de potasse et d'éthylsulfate de potassium; la potasse décompose le phosphure en phosphate et séléniure de potassium, et ce dernier réagit alors sur l'éthylsulfate et le produit formé distille avec la vapeur d'eau.

Le séléniure d'éthyle, ainsi obtenu, renferme un peu de biséléniure qu'on peu séparer par distillation fractionnée; le premier bout à 107-108°, le second à 186°. Le séléniure $(C^2H^5)^2Se$ est incolore et d'une odeur qui n'est pas désagréable, tandis que le biséléniure a une odeur repoussante. Lorsqu'on arrose le séléniure d'éthyle d'acide azotique étendu, il se forme de l'azotate de sélénéthyle dont la solution, additionnée d'acide chlorhydrique, fournit un liquide incolore qui se précipite et qui est le chlorure $Se(C^2H^5)^2Cl^2$ (Joy). Si le séléniure est mélangé de biséléniure d'éthyle, il se forme en même temps des cristaux déjà observé par Joy et dont il sera question plus loin.

Le chlorure $Se(C^2H^5)^2Cl^2$ ajouté à une solution éthérée de zinc-éthyle produit une réaction assez vive, sans dégagement de gaz; le produit unique de cette réaction est un corps solide blanc, soluble dans l'eau d'où il cristallise en lamelles minces, insoluble dans l'alcool et ayant pour composition $2Se(C^2H^5)^3Cl + ZnCl^2$. C'est donc une combinaison de chlorure de triéthylsélénine (correspondant à la triéthylsulfine) et de chlorure de zinc. Elle se forme d'après l'équation

$$2Se(C^2H^5)^2Cl^2 + Zn(C^2H^5)^2 = 2Se(C^2H^5)^3Cl.ZnCl^2.$$

Le chlorure de triéthylsélénine fournit un chloroplatinate bien cristallisé. Lorsqu'on ajoute de l'iode à la solution aqueuse du composé zincique, il se sépare une huile dense et noire qui paraît être un periodure ou un chloriodure, et qui est de nouveau décolorée par la soude et par les agents réducteurs. Cet iodure est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Agité avec du mercure, il fournit un composé cristalli-

sable blanc, peu soluble dans l'alcool, qui ne renferme plus de sélénium, et qui paraît être l'iodure de mercuréthyle $Hg(C^2H^5)I$. Si l'on fait bouillir l'iodure noir avec de l'iodure mercurique et de l'alcool, on obtient par le refroidissement de belles aiguilles jaunes paraissant être une combinaison d'iodure mercurique et d'iodure de mercuréthyle. (L'auteur a obtenu la combinaison méthylée correspondante en beaux cristaux par un contact prolongé de mercure avec l'iodure de méthyle exposé à la lumière.)

Des essais furent aussi tentés vainement pour préparer le sulfure de tétréthyle. Le bromure de sulfodiéthyle $S(C^2H^5)^2Br^2$, obtenu en faisant arriver goutte à goutte la quantité nécessaire de brome dans une solution éthérée de sulfure d'éthyle, est un composé cristallin jaune-rouge; s'il est mélangé de produits de substitution (ce qui arrive si le brome agit trop rapidement), il forme une huile dense, d'une odeur désagréable. Ce bromure fume à l'air, est soluble dans l'alcool absolu et un peu dans l'éther. Il se dissout dans l'eau avec élévation de température, en donnant une solution incolore qui ne l'abandonne plus par l'évaporation.

L'iodure de potassium, ajouté à la solution aqueuse, en sépare l'iodure $S(C^2H^5)^2I^2$ à l'état d'un liquide noir, mais on ne peut décomposer ainsi que la moitié du bromure; cela tient sans doute à ce qu'il se forme une combinaison de ce bromure avec le bromure de potassium formé.

L'iodure $S(C^2H^5)^2I^2$ réagit tranquillement sur le zinc-éthyle en solution éthérée. Il se forme deux couches incolores; la couche inférieure est un mélange de sulfure d'éthyle, de zinc-éthyle et d'iodure de zinc; la couche supérieure, une solution éthérée de ces composés. Par un repos prolongé, il se forme dans ces deux couches des cristaux d'iodure de triéthylsulfine $S(C^2H^5)^3I$. Ce dernier a été chauffé à 150° avec du zinc-éthyle, pour produire le sulfure de tétréthyle; mais il se décompose en donnant du sulfure et de l'iodure d'éthyle; le zinc-éthyle n'est pas attaqué.

Acide éthylsélénieux. En cherchant à préparer le sélénéthyle par la méthode qui a servi à Woehler et Dean pour préparer le sélénméthyle, l'auteur a obtenu un liquide jaune rougeâtre qui, traité par l'acide azotique étendu, puis par l'acide chlorhydrique, ne donne que des traces de chlorure de sélénéthyle, tandis que le produit principal constituait les cristaux observés par Joy et dont il a été question plus haut. Pour purifier ces cristaux, on les a redissous dans l'eau et agités avec de l'éther pour enlever le chlorure de sélénéthyle qui n'est pas

tout à fait insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique; par l'évaporation de la solution aqueuse, on obtient alors des cristaux monocliniques blancs, assez volumineux, ayant à peu près la forme du sulfate de soude.

Ces cristaux ont pour composition $C^2H^5SeOOH.HCl$; ils représentent, d'après l'auteur, une combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide éthylsélénieux (1). La combinaison obtenue par Woehler et Dean par l'action de l'acide azotique, puis de l'acide chlorhydrique sur le bisélénure de méthyle, a donné à ces chimistes des nombres s'accordant de même avec la formule $CH^3SeO.OH + HCl$. Ils ont également décrit un sel d'argent qu'ils ont regardé comme du méthylséléniate et dont l'analyse répond à la formule $CH^3SeOAgO$.

Études chimiques de plusieurs gaz à éléments combustibles de l'Italie centrale, par **MM. FOUQUÉ** et **GORCEIX** (2).

Le tableau suivant représente la constitution de 24 gaz recueillis dans les Apennins, en y regardant les très-petites quantités d'oxygène trouvées comme accidentelles :

	C^2H^4	C^4H^6	CO^2	Az
Barigazzo	1,58	1,81	96,61	»
Monte Creto	0,53	1,23	98,25	»
Bocca Suelo, N° 1	2,32	1,52	96,16	»
— N° 2	2,38	0,30	97,32	»
Champ de Veta	1,51	2,14	96,35	»
San-Venanzio	0,52	10,16	89,32	»
Sassuolo	0,56	1,38	98,06	»
Salvavola	0,79	3,63	95,58	»
Pietra Mala Vulcano	1,54	2,27	96,19	»
— Vulcanello	1,75	0,77	97,48	»
— Acqua Buja	0,74	0,41	98,85	»
Bergullo	0,48	0,59	98,93	»
Riolo	1,01	1,64	97,35	»
Sassuno	1,14	0,39	80,60	17,87
San Martino in Tedriolo	1,12	6,20	92,68	»
Porretta Leone	5,97	4,61	89,42	»
— Gazomètre	2,52	1,57	95,91	»
— Bovi	5,72	2,06	92,22	»
— Marte	5,06	2,78	92,16	»
— Puzzola	1,84	6,68	91,48	»
— Vecchia	2,02	7,23	90,75	»
— Sasso cordo	2,05	3,13	94,82	»
Bosso di Bagni	0,61	8,04	91,35	»
Gaggio Montano	1,23	2,01	96,76	»

Les gaz recueillis aux lagoni de Toscane sont composés ainsi qu'il suit :

(1) L'acide éthylsélénieux renferme $C^2H^5SeO^2HO$; la formule de l'auteur est celle du dérivé éthylé acide de l'acide hydrosélénieux SeO^2H^2, correspondant à l'acide hydrosulfureux de M. Schutzenberger. Ed. W.

(2) *Comptes r dus*, t. LXIX, p. 946.

	HS	CO^2	Az	H	C^2H^4
Larderello.....	4,20	90,47	1,90	1,43	2,00
Castel Nuovo.....	3,76	92,63	1,08	0,90	1,63
Sasso.....	5,43	88,33	1,55	2,01	2,55
Serrazzano.....	6,10	87,90	2,93	2,10	0,97

Aucun de ces gaz ne contient d'acétylène ni de carbure de la série $C^{2n}H^{2n}$, ni d'oxyde de carbone.

Préparation des acides sélénique et sélénieux,
par **M. J. THOMSEN** (1).

On dissout le sélénium dans l'acide azotique concentré, on évapore à sec et on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il commence à se sublimer de l'acide sélénieux, puis on le redissout dans l'eau. On précipite la solution par de l'eau de baryte pour séparer l'acide sélénique et l'acide sulfurique, s'il y en a. Comme le sélénite de baryum est soluble dans un excès d'acide sélénieux, on arrive facilement à cette séparation exacte en ajoutant de l'eau de baryte jusqu'à ce qu'un essai filtré ne donne plus avec une goutte de baryte qu'un précipité passager. On évapore ensuite la liqueur filtrée et l'on sublime le résidu. L'acide sélénieux qui se sublime est alors complétement exempt d'acide sélénique.

Pour préparer l'acide sélénique pur, on précipite la solution d'acide sélénieux pur par de l'azotate d'argent, et l'on agite le sélénite d'argent avec de l'eau et du brome en léger excès, puis on concentre la liqueur filtrée.

Sur quelques chromates, par **M. C. FREESE** (2).

Le chromate d'argent neutre se précipite en mélangeant des solutions de nitrate d'argent et de chromate de potassium; en substituant le bichromate de potassium au chromate, on obtient du bichromate d'argent. La composition des précipités ne dépend pas des quantités de sels employés. L'auteur n'est pas parvenu à préparer des chromates d'argent basiques.

Le chromate mercureux neutre Hg^2CrO^4 s'obtient en précipitant le bichromate de potassium par un excès de nitrate mercureux; ce sel ne se décompose pas quand on le lave. Le précipité que fournit le chromate neutre de potassium ne possède la composition du chromate mercureux qu'après avoir été traité par de l'acide nitrique, et la quantité de chrome contenue dans le sel diminue par les lavages à l'eau.

Il ne paraît exister qu'un chromate basique de l'oxyde mercurique,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 598. 1869. N° 17.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 476. N° 15 (1869).

le chromate tribasique ; ce sel se forme en ajoutant à une solution de nitrate mercurique du chromate ou du bichromate de potassium.

Le cuivre forme un chromate tribasique $Cu^3CrO^6 + 2H^2O$ qui est d'une couleur brune. Ce chromate prend naissance : 1° en mélangeant des solutions bouillantes de sulfate de cuivre et de chromate de potassium (1) (si la solution chromique n'est pas employée en excès, une partie du chrome, dans le précipité, est remplacée par du soufre); 2° en neutralisant l'acide chromique par du carbonate de cuivre ; 3° en traitant le bichromate de potassium par de l'oxyde de cuivre hydraté et en épuisant ensuite avec de l'eau bouillante. Le chromate tribasique de cuivre perd les 2 molécules d'eau vers 260°.

Le chromate potasso-cuivrique se forme par l'action de l'oxyde de cuivre hydraté sur le bichromate de potassium ou par le mélange des solutions froides de sulfate de cuivre et de chromate de potassium. L'eau bouillante scinde ce sel en bichromate de potassium et chromate tribasique de cuivre :

$$K^2Cu^3Cr^3O^{13} + 2H^2O = K^2Cr^2O^7 + [Cu^3CrO^6 + 2H^2O].$$

Le zinc fournit un sel double analogue; le précipité jaune qui se forme par l'action du sulfate de zinc sur le chromate de potassium, ou par l'addition de l'oxyde de zinc à une solution bouillante de bichromate de potassium : renferme $K^2Zn^4Cr^3O^{14} + 3H^2O$.

L'eau bouillante le décompose en bichromate de potassium et chromate de zinc tétrabasique $Zn^4CrO^7 + 3H^2O$; les trois molécules d'eau se dégagent vers 210°. Le sel sec attire de nouveau de l'eau quand on l'expose à l'air humide ; tous les chromates étudiés par l'auteur, qui perdent leur eau à une température élevée, sont dans le même cas.

Le chromate basique de cadmium, qui se précipite lorsqu'on mélange des solutions bouillantes de sulfate de cadmium et de chromate de potassium, est un sel dibasique $Cd^2CrO^5 + H^2O$ (MM. Malaguti et Sarzeaud donnent la formule $Cd^5Cr^2O^{11} + 8H^2O$). Si le chromate de potassium n'est pas employé en grand excès, le sel renferme du soufre qui remplace une partie du chrome. Le sel perd son eau vers 260°.

L'auteur conteste aussi les formules données par MM. Malaguti et Sarzeaud pour les chromates basiques de nickel et de cobalt. Le sel de nickel renferme $Ni^3CrO^6 + 3H^2O$ (M. et S. donnent $Ni^4CrO^7 + 6H^2O$), et le chromate de cobalt possède la formule $Co^2CrO^5 + 2H^2O$ (M. et S. donnent $Co^3CrO^6 + 4H^2O$).

Le sel de nickel perd une molécule d'eau à 120° et les deux autres

(1) MM. Malaguti et Sarzeaud donnent au précipité la formule $Cu^4CrO^7 + 5H^2O$.

vers 300°; le sel cobaltique cède une molécule d'eau à une température un peu supérieure à 200° et le reste vers 300°. — Le chromate basique de manganèse est un sel bibasique $Mn^2CrO^5 + 2H^2O$. La moitié de l'eau se dégage à 180° et l'autre molécule au-dessus de 300°.

Sur les poids atomiques du cobalt et du nickel,
par **M. W. J. RUSSELL** (1).

L'auteur a contrôlé le poids atomique de ces métaux en déterminant la quantité d'hydrogène mise en liberté par l'action de l'acide chlorhydrique sur les métaux purs privés complétement d'oxyde par une calcination dans un courant d'hydrogène. La moyenne de 4 expériences très-concordantes a donné pour l'équivalent du nickel le nombre 29,38, et pour celui du cobalt 29,35.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Dosage du soufre, par **M. MULDER** (2).

Pour doser le soufre dans les matières organiques, liquides ou solides, qui ne sont pas trop volatiles, l'auteur ajoute une quantité exactement pesée d'azotate ou d'acétate de plomb pulvérisé à la substance pesée dans une capsule de porcelaine tarée, puis de l'acide azotique dont la concentration varie avec la substance à analyser, et enfin quelques cristaux d'azotate d'ammoniaque; on évapore ensuite et l'on pèse. Les différents agents oxydants qui sont dans le mélange agissent successivement et le soufre se retrouve finalement à l'état de sulfate de plomb; on en calcule la quantité d'après le poids du résidu, qui est de l'oxyde de plomb mélangé de sulfate. L'excès du poids de ce résidu sur le poids d'oxyde de plomb qu'aurait dû fournir l'azotate employé indique la quantité d'acide sulfurique formé.

Sur le dosage d'azote par la méthode de M. Dumas,
par **MM. W. THUDICHUM** et **Alf. WANKLYN** (3).

Les auteurs recommandent comme moyen de produire l'acide carbonique un mélange de bichromate de potasse et de carbonate de

(1) *Journal of the Chemical Society* [2], t. VII, p. 294.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 444 (1869), n° 7.
(3) *Journal of the Chemical Society* [2], t. VII, p. 294.

soude sec. La mesure du gaz azote sur l'eau occasionne une erreur, par suite de l'action de l'oxygène dissous dans l'eau sur le bioxyde d'azote qui peut se trouver mélangé à l'azote.

Sur la précipitation du cobalt par l'hydrogène sulfuré et sa séparation du manganèse, par M. F. MUCK (1).

On sait que le peroxyde de manganèse renferme fréquemment du cobalt qui entre en dissolution, ainsi que le manganèse, lorsqu'on prépare le sulfate ou le chlorure de ce dernier métal. On peut bien séparer le cobalt par l'addition de quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, mais on introduit ainsi un sel ammoniacal dans le sel de manganèse. On peut séparer ce cobalt par l'hydrogène sulfuré, qui le précipite dans certaines circonstances. Le sulfate et le chlorure neutres de cobalt ne sont pas précipités *à froid* par H^2S; il n'en est pas de même à chaud, car dans ce cas il y a précipitation partielle de sulfure de cobalt. Mais si l'on neutralise par du carbonate de manganèse l'acide mis en liberté dans cette précipitation partielle, le reste du cobalt peut être précipité. Il suffit donc de mettre du carbonate de manganèse en suspension dans la liqueur qu'on veut précipiter par H^2S, pour que tout le cobalt soit précipité à l'état de sulfure (2).

Dosage du soufre dans les matières organiques et dans les minerais, par M. H. PEARSON (3).

L'auteur traite la substance à analyser, qui ne doit pas être volatile, par de l'acide azotique à 39° Baumé, y ajoute du chlorate de potasse, puis chauffe la capsule qu'il recouvre d'un entonnoir à bec recourbé; de temps en temps on ajoute de petites portions de chlorate. La durée de l'action varie avec la nature de la substance; 5 à 10 minutes suffisent pour oxyder le sulfocyanate de potassium, tandis qu'il faut 1/2 à 3/4 d'heure pour attaquer le même poids de soufre. L'auteur a appliqué cette méthode au dosage du soufre dans le caoutchouc vulcanisé, dans les charbons bitumineux, etc.

Quand la matière est complétement oxydée, on dose l'acide sulfurique formé à l'état de sulfate de baryum.

L'auteur utilise aussi cette méthode pour l'analyse des pyrites de fer et des pyrites cuivreuses, ainsi que du cinabre.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 626.

(2) Est-ce que le carbonate de manganèse seul, ou le sulfure de manganèse, ne déterminerait pas la précipition du cobalt à l'état de carbonate ou de sulfure?
Ed. W.

(3) *Silliman's American Journal* [2], t. XLVIII, p. 191. Sept. 1869.

Solubilité de l'azotate et de chlorure de baryum, du chlorate et du perchlorate du potassium dans quelques solutions salines, par **M. A. H. PEARSON** (1).

Nous résumons en un seul tableau les déterminations de l'auteur :

	QUANTITÉ DE CENTIMÈTRES CUBES NÉCESSAIRES POUR DISSOUDRE 1 GR. DE SEL.					
	$(AzO^3)^2Ba$		$BaCl^2$	$KClO^4$		$KClO^3$
	à froid.	à 100°.	à froid.	à froid.	à 100°.	à froid.
Eau	13,33	4,67	4,00	22,0	4,00	29,50
Ammoniaque concentrée	14,67	5,67	5,00	29,6	»	35,50
Ammoniaque étendue de 3 vol. d'eau	16,50		5,33	30,4	»	39,00
Acide azotique étendu de 5 vol. d'eau	insoluble.	»	»	22,4	5,00	30,50
Acide chlorhydriq. ord. ét. de 4 v. d'eau	28,00	»	5,33	30,4	»	33,00
Acide acétique étendu de 1 vol. d'eau	29,00	»	8,00	45,2	»	48,00
Sel ammoniac dissous, dans 10 p. d'eau	13,67	4,67	6,00	25,6	6,00	31,50
Azotate d'ammonium, dans 10 p. d'eau	24,00	»	»	16,0	4,00	18,00
Acétate d'ammonium (2)	17,33	4,33	6,00	24,4	6,00	34,00
Acétate de sodium (3)	14,67	5,33	6,67	25,6	7,00	32,50
Acétate de cuivre	17,33	6,00	6,33	29,2	7,00	31,50
Sucre de canne, dans 10 p. d'eau	»	»	»	27,2	»	33,50
Glucose, dans 10 p. d'eau	18,67	»	5,67	36,8	»	36,50

(1) *Sillim. Amer. Journ.*, t. XLVIII, p. 202, sept. 1869.

(2) Ammoniaque faible neutralisée par l'acide acétique employé plus haut.

(3) Acide acétique du commerce neutralisé par du carbonate de sodium et étendu de 4 p. d'eau.

Dosage du chrome à l'état de chromate de baryum, par M. H. PEARSON (1).

M. Storer a fait voir que l'oxyde de chrome est rapidement transformé en acide chromique par l'action de l'acide azotique et du chlorate de potassium. Le fer chromé lui-même et l'oxyde de chrome calciné sont ainsi oxydés plus rapidement que par tout autre moyen. On peut alors doser l'acide chromique formé en le précipitant à l'état de chromate de baryum. La solution provenant de l'attaque de l'oxyde est étendue d'eau, neutralisée par l'ammoniaque, puis additionnée d'un léger excès d'acide acétique et précipitée par le chlorure de baryum. Après le refroidissement, on laisse reposer pendant 10 à 12 heures, puis on lave le précipité par décantation avec une solution froide d'acétate d'ammoniaque, on le recueille sur un filtre, on le lave à l'eau, on le sèche, on le calcine et on le pèse.

Sur le dosage de l'acide azotique par la méthode de M. Pugh, par MM. R. SCHENK et Th. CHAPMAN (2).

Cette méthode consiste à faire digérer la solution chlorhydrique de la substance à analyser avec du chlorure stanneux et à doser la quantité d'ammoniaque formée ou de chlorure stannique qui a pris naissance. Les auteurs ont vérifié la valeur de ce procédé, qui s'applique très-bien au dosage de l'acide azotique en l'absence de matières organiques azotées; mais il faut toujours doser l'ammoniaque produite. On ne peut l'appliquer au dosage de l'acide azotique dans les eaux à cause de la présence des matières organiques azotées.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur quelques cyanures doubles, par M. P. WESELSKY (3).

L'auteur a fait connaître (4) un mode de préparation du platinocyanure de baryum, qui consiste à faire passer de l'acide cyanhydrique dans de l'eau qui tient en suspension du carbonate de baryum et du

(1) *Silliman's American Journal* [2], t. XLVIII, p. 198. Septembre 1869.
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 372 (1869).
(3) *Deutsche chemiche Gesellschaft*, t. II, p. 588. N° 17 (1869).
(4) *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XX, p. 283.

protochlorure de platine; on peut employer le perchlorure de platine à la place du protochlorure. Dans ce dernier cas, la réaction est exprimée par l'équation :

$$PtCl^4 + 3BaCO^3 + 4HCy = BaCy^2PtCy^2 + 2BaCl^2 + 2H^2O + 3CO^2 + O.$$

Le même procédé peut servir à la préparation des combinaisons du cyanure de baryum avec d'autres cyanures métalliques. Ces cyanures doubles se distinguent par la facilité avec laquelle ils cristallisent.

Cyanure double de baryum et d'argent $BaCy^2.2AgCy + H^2O$. Ce sel se prépare avec les carbonates de baryum ou d'argent, et l'acide cyanhydrique. Il est bon d'employer un excès de carbonate de baryum. Le sel cristallise en mamelons presque incolores; il renferme de l'eau de cristallisation qui se dégage à 100°.

Cyanure double de baryum et de zinc $BaCy^2.ZnCy^2 + 2H^2O$. On emploie un mélange de sulfate de zinc et de carbonate de baryum. Il cristallise en grands cristaux incolores, qui se décomposent peu à peu à l'air en se couvrant d'une couche pulvérulente de carbonate de baryum.

Cyanure double de baryum et de palladium $BaCy^2.PdCy^2 + 4H^2O$. Le cyanure de palladium mélangé au carbonate de baryum est traité par l'acide prussique. Le sel cristallise en grands prismes verdâtres, isomorphes avec le platinocyanure de baryum. Il a été déjà obtenu par M. Rœssler (1).

Cyanure double de baryum et de nickel $BaCy^2NiCy^2 + 3H^2O$. Ce sel se prépare, d'après la méthode de l'auteur, en employant du sulfate de nickel. Grands cristaux de la couleur du bichromate de potassium.

Cyanure double de baryum et de cuivre $BaCy^2.CuCy^2 + H^2O$. Obtenu comme les sels précédents avec du sulfate de cuivre. Il forme de grands cristaux, qui ressemblent au sel de zinc et qui s'altèrent à l'air en se couvrant d'une couche verte. Les eaux mères renferment un second sel que l'auteur n'a pas étudié, parce qu'il ne se forme qu'en petite quantité.

Cyanure double de baryum et de cadmium $(BaCy^2)^2.(CdCy^2)^3 + 10H^2O$. Ce sel est incolore et cristallise bien; il se décompose facilement.

Si on décompose un mélange de sulfate de cobalt et de carbonate de baryum par l'acide cyanhydrique, on obtient une solution jaune, qui dépose des cristaux jaunes par l'évaporation spontanée. Ces cristaux renferment $Ba^3Co^2Cy^{12} + 20H^2O$. Ce sel a été découvert par

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. VI, p. 325.

M. Zwenger(1). Le baryum peut y être remplacé facilement par d'autres métaux ou par des radicaux, en traitant le sel par les sulfates correspondants.

Cobalticyanure de sodium $Na^6Co^2Cy^{12} + 4H^2O$. Sel obtenu par M. Zwenger en aiguilles incolores; celui de l'auteur forme des cristaux très-volumineux.

Cobalticyanure d'ammonium $(AzH^4)^6Co^2Cy^{12}$. D'après M. Zwenger, il forme des tables incolores; les cristaux obtenus par l'auteur étaient toujours légèrement colorés en jaune.

Cobalticyanure de phénylammonium $(AzH^3.C^6H^5)^6Co^2Cy^{12}$. Les cristaux sont rarement incolores; ils possèdent une grandeur extraordinaire (un diamètre de 3 à 4 pouces).

Cobalticyanure de crésylammonium (2) $(AzH^3.C^7H^7)^6Co^2Cy^{12} + 4H^2O$. Les cristaux sont presque incolores et ressemblent à ceux du nitre.

Les cobalticyanures d'ammonium et de phénylammonium sont très-aptes à la détermination du poids atomique du cobalt. La moyenne de six déterminations bien concordantes est de 58,96.

Cobalticyanure de strontium $Sr^3Co^2Cy^{12} + 20H^2O$. Pour préparer ce sel, on précipite celui de baryum par de l'acide sulfurique et on neutralise par du carbonate de strontium. Il est très-soluble dans l'eau et se dépose en très-grands cristaux.

L'auteur a encore préparé une série de cobalticyanures qui renferment plusieurs métaux ou radicaux à la fois. Pour obtenir ces corps, il suffit de mélanger les cobalticyanures des deux métaux qu'ils doivent renfermer. Quelquefois le nouveau sel est moins soluble que les deux sels mis en réaction, alors il cristallise le premier; quelquefois au contraire il reste dans les eaux mères. Dans le cas des sels qui renferment un autre métal à côté du baryum, on n'a qu'à précipiter incomplétement le cobalticyanure de baryum par le sulfate correspondant. Les sels de cette série cristallisent tous très-bien et offrent comme les précédents un intérêt cristallographique très-grand; ils sont tous colorés en jaune clair.

Cobalticyanure de sodium et d'ammonium $(AzH^4)^4Na^2Co^2Cy^{12}$. Ce sel est un des moins solubles de la série. Il est anhydre.

Les cobalticyanures de potassium et d'ammonium sont isomorphes et cristallisent ensemble en proportions variables.

Cobalticyanure de calcium et d'ammonium $Ca^2(AzH^4)^2Co^2Cy^{12} + 20H^2O$.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXII, p. 169.

(2) L'auteur emploie le nom toluylammonium.

En faisant cristalliser un mélange des cobalticyanures de calcium et d'ammonium, le nouveau sel se dépose le premier.

Cobalticyanure de calcium et de potassium $Ca^2K^2Co^2Cy^{12} + 18H^2O$. Ce sel, qui cristallise en magnifiques cristaux, reste dans les eaux mères.

Cobalticyanure de strontium et d'ammonium $Sr^2(AzH^4)^2Co^2Cy^{12} + 20H^2O$, et celui de *strontium et de potassium* $Sr^2K^2Co^2Cy^{12} + 18H^2O$, sont analogues aux deux précédents.

Cobalticyanure de baryum et d'ammonium $Ba^2(AzH^4)^2Co^2Cy^{12} + 2H^2O$. Il cristallise le premier du mélange des solutions des deux sels dont il dérive. Les cristaux sont admirablement bien formés.

Le *cobalticyanure de baryum et de potassium* $Ba^2K^2Co^2Cy^{12} + 22H^2O$ reste dans les eaux mères.

Cobalticyanure de baryum et de lithium $Ba^2Li^2Co^2Cy^{12} + 30H^2O$. Ce sel est le plus soluble de la série, il demande un temps très-long pour cristalliser.

Le *sel de phényle et de crésyle-ammonium,* $(C^7H^{10}Az)^4(C^6H^8Az)^2Co^2Cy^{12} + 3H^2O$, s'obtient en divisant une dissolution de cobalticyanure de baryum en deux parties, en précipitant l'une par le sulfate d'aniline et l'autre par celui de toluidine, et en évaporant les solutions réunies. Il forme des cristaux efflorescents réunis en mamelons.

Le cobalticyanure de baryum se combine avec l'hydrate et le chlorure de baryum; celui de phénylammonium se comporte de la même manière à l'égard de l'hydrate de phénylammonium.

Si l'on abandonne dans le vide une solution de cobalticyanure de baryum additionnée d'hydrate de baryte, on obtient de grands cristaux jaunes de la formule $Ba^3Co^2Cy^{12},BaH^2C^2$. Ce sel est très-peu stable; il ne peut être recristallisé sans se décomposer partiellement. L'acide carbonique fournit du carbonate de baryum et du cobalticyanure.

Le composé $Ba^3Co^2Cy^{12}BaCl^2 + 16H^2O$ s'obtient plus facilement en faisant cristalliser une solution qui renferme du chlorure de baryum et du cobalticyanure. Etant peu soluble, il se dépose le premier en plaques.

La dissolution du cobalticyanure de phénylammonium dissout des quantités notables d'aniline; la liqueur, saturée à chaud, se trouble par le refroidissement et laisse déposer l'aniline en excès. Le liquide clair, soumis à l'évaporation dans le vide, fournit des prismes volumineux de la formule $(C^6H^8Az)^6Co^2Cy^{12}.2(C^6H^8AzOH)$. Une ébullition prolongée avec l'eau chasse entièrement l'aniline. Sa solution aqueuse possède

une réaction acide, comme celles des cobalticyanures de phényle et de crésyle-ammonium.

Nouvelle synthèse de la guanidine, par M. BOUCHARDAT (1).

En rétablissant l'expérience de M. Natanson sur l'action du gaz chloroxycarbonique sur le gaz ammoniac, l'auteur a observé, outre la production de l'urée, celle de diverses amides de l'acide carbonique et notamment de la guanidine,

$$C^2H^5Az = C^2HO^4 + 3AzH^3 - 3HO^2.$$

L'auteur a fait réagir l'ammoniaque sur environ 150 litres d'acide chloroxycarbonique : le mélange salin provenant de cette action a été épuisé par l'alcool, puis par l'eau froide.

La partie insoluble contient de l'acide mélanurique et de l'acide cyanurique, et la partie soluble de l'urée et de la guanidine.

Pour obtenir cette dernière, on sature la solution aqueuse par de l'acide chlorhydrique et on l'évapore ; il se sépare du chlorhydrate d'ammoniaque et un peu d'acide cyanurique.

Les dernières portions sont réunies au produit soluble dans l'alcool; ce produit, saturé exactement, est purifié deux fois par l'alcool absolu qui dissout l'urée et le chlorhydrate de guanidine.

Sur quelques transformations de l'acide trichlorométhylsulfureux, par M. O. LOEW (2).

Le brome, en réagissant sur l'acide trichlorométhylsulfureux, donne lieu à un dégagement d'acide bromhydrique et à la formation du bromure trichlorométhylsulfureux $CC^3(SO^2)Br$ (3). Ce dernier, chauffé en vase clos de 100 à 110°, se scinde en acide sulfureux et bromotrichlorure de carbone $CCl^3.Br$. En même temps il se forme une petite quantité d'un acide organique.

Le bromotrichlorure de carbone est un liquide dense, bouillant à 96°; il se décompose en brome et sesquichlorure de carbone, lorsqu'on fait passer sa vapeur à travers un tube chauffé.

L'auteur n'a pas pu obtenir le composé iodé correspondant.

Dans le but de préparer une urée substituée, l'auteur a chauffé un mélange d'urée et de bromure trichlorométhylsulfureux ; il a obtenu

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 961.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 624. N° 20 (1869).
(3) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XII, p. 367.

de l'acide trichlorométhylsulfureux, les acides carbonique, bromhydrique et sulfureux, et du bromotrichlorure de carbone.

En soumettant le sel de sodium ou de plomb de l'acide trichlorométhylsulfureux à la distillation sèche, l'auteur a obtenu en petite quantité un corps cristallin d'une odeur pénétrante, qui possède la composition $CCl^2.SO^2$:

$$CCl^3SO^2Na = NaCl + CCl^2.SO^2.$$

La plus grande quantité de cette substance s'était décomposée en acide sulfureux et éthylène perchloré, comme le montre l'équation suivante :

$$2[CCl^2.SO^2] = 2SO^2 + C^2Cl^4.$$

Sur les produits de la distillation de l'alcool brut,
par **MM. G. KRAEMER** et **A. PINNER** (1).

Dans la fabrication de l'alcool, on obtient un liquide, en petite quantité (1 litre pour 15,000 litres d'alcool), qui distille avant l'alcool (Vorlauf), et un autre produit huileux passant le dernier (Nachlauf). Par une nouvelle rectification, on retire de ce dernier, qui se trouve en plus grande quantité (50 litres pour 15,000 litres d'alcool), encore une assez grande quantité d'alcool, ensuite un liquide huileux d'un point d'ébullition constant de 88 à 89°, et enfin un liquide laiteux qui se sépare en deux couches, dont la supérieure est l'huile de pommes de terre (Fuseloel) du commerce.

Le « Vorlauf » possède une composition très-variable ; les auteurs ont pu en retirer une assez grande quantité d'aldéhyde, un liquide d'une odeur forte très piquante et une base volatile combinée à l'acide acétique ; il renferme quelquefois de l'acétal $CH^3.CH(OC^2H^5)^2$, bouillant de 103 à 105°, et une substance non miscible à l'eau, bouillant à 76 à 78°. La présence d'aldéhyde et d'autres produits d'oxydation de l'alcool se comprend facilement ; l'alcool est obligé de passer avant la distillation à travers une série de filtres remplis de charbon, où il se trouve en contact avec une grande quantité d'air. La base volatile provient peut-être aussi du charbon des filtres ; elle ne peut pas être identique avec une base trouvée par M. Oser (2) dans les liqueurs fermentées, parce que cette dernière n'est pas volatile.

Le liquide bouillant de 88 à 89° est un mélange d'alcool propylique et d'alcool butylique ; il a été traité par du carbonate de potasse pour le déshydrater, et soumis à un grand nombre de rectifications.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 401 (1869).
(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. X, p. 295 (1868).

Malgré cela, le auteurs ne sont pas arrivés à séparer de cette manière les deux alcools ; ils ont observé plusieurs fois des points d'ébullition constants; un liquide bouillant de 102 à 104° a donné pour densité de vapeur le nombre 34,1 (H = 1, alcool propylique = 30, alcool butylique = 37). 300 grammes de ce liquide ont été traités par 35 grammes de sodium, et la partie non attaquée a été distillée au bain d'huile. L'alcool distillé possédait maintenant le point d'ébullition de 107 à 108°, et ce point ne fut pas changé par un nouveau traitement avec du sodium ; c'était de l'alcool butylique pur.

Les auteurs ont préparé encore l'éther acétique et l'acide correspondants, dont les points d'ébullition coïncident avec ceux donnés par M. Wurtz.

Quant à l'alcool propylique, les auteurs n'ont pas encore pu le purifier complétement.

Les auteurs pensent que le liquide bouillant vers 88° (Verlauf des Fuseloels) est plus propre à la préparation des alcools propylique et butylique que l'huile de pommes de terre même.

Sur la préparation de l'hydrate de chloral, par M. J. THOMSEN (1).

On fait passer du chlore dans de l'alcool absolu, en chauffant vers la fin, jusqu'à ce que ce dernier soit saturé de chlore; on interrompt alors le courant de chlore et on fait bouillir le liquide de manière à chasser l'acide chlorhydrique dissous. Le chloral brut est saturé ensuite avec du carbonate de calcium et soumis à une distillation sur un peu de chlorure de calcium.

Le liquide qui passe entre 110° et 115° est de l'hydrate de chloral; les portions inférieures sont rectifiées de nouveau et fournissent encore de l'hydrate de chloral mêlé d'une petite quantité d'eau, qu'on sépare au moyen d'une nouvelle distillation sur du chlorure de calcium.

L'hydrate de chloral bout à 115° sous la pression de 755^{mm}; si on laisse refroidir de l'hydrate de chloral, sa cristallisation commence à 35°; mais la température monte rapidement à 40°,2 pour rester stationnaire. Une petite quantité d'eau abaisse le point de solidification. La portion qui distille à 114° se solidifie à 38°, et celle qui passe à 112° ne se solidifie qu'à 34°. L'hydrate de chloral cristallise en longues aiguilles, quand on le laisse se solidifier partiellement et qu'on décante la partie liquide. 100 parties d'alcool fournissent 135 à 140 parties d'hydrate, en consommant en chlore 4 ou 5 fois le poids de l'alcool.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 397 (1869), n° 17.

Sur la préparation de l'hydrate de chloral,
par **MM. D. MUELLER** et **B. PAUL** (1).

Les auteurs font passer du chlore sec dans l'alcool jusqu'à ce que ce dernier soit transformé en une masse solide cristalline. Ils purifient cette masse par sublimation (2).

Faits pour servir à l'histoire des sulfines, par **M. Fr. DEHN** (3).

Le sulfure d'éthyle et le bromure d'éthylène réagissent à 125° en présence de l'eau; une partie des deux substances entre en double décomposition avec formation de bromure d'éthyle et de sulfure d'éthylène (l'auteur a trouvé une quantité assez considérable de ces corps dans le produit de la réaction), qui réagissent l'un sur l'autre et sur les corps primitifs. Une partie du bromure d'éthylène est décomposée par l'eau en aldéhyde et acide bromhydrique.

L'auteur a isolé deux produits d'addition à l'état de chloroplatinates.

1° Le chloroplatinate de triéthylsulfine :

$$\left[\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^3\\ Cl\end{matrix}\right\}S^{IV}\right]^2 + PtCl^4.$$

La triéthylsulfine provient de l'addition du sulfure d'éthyle et du bromure d'éthyle.

2° Le chloroplatinate de diéthyl-éthylène-sulfine :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\ (C^2H^5)^2\\ Cl^2\end{matrix}\right\}S^{VI} + PtCl^4.$$

La diéthyl-éthylène-sulfine est diatomique; elle s'est formée par l'union directe du sulfure d'éthylène et de deux molécules de bromure d'éthyle.

Enfin l'auteur pense avoir obtenu un troisième chloroplatinate :

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\ Cl^2\end{matrix}\right\}S^{VI} + PtCl^4.$$

M. Cahours (4) a préparé un corps de la formule $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\ (CH^3)^4\end{matrix}\right\}S^2.Br^2$ en chauffant du sulfure de méthyle avec du bromure d'éthylène; l'auteur, en

(1) *Berichte der chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 561 (N° 16, 1869).

(2) Comme les auteurs n'ont pas fait l'analyse de leur substance, il est à présumer qu'elle est identique avec le corps obtenu par M. Roussin, qui est, d'après les recherches de M. Personne, un alcoolate de chloral de la formule $C^2HCl^3O.C^4H^6O$ (*Comptes rendus* du 29 novembre et du 27 décembre 1869). A. H.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 479. N° 15 (1869).

(4) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. IV, p. 47 (1865).

suivant les indications de M. Cahours, a obtenu un corps en cristaux rhombiques très-brillants, insolubles dans l'éther, très-solubles dans l'alcool étendu et dans l'eau, pour lequel il établit la formule $(CH^3)^3S.Br$, qui est celle du bromure de triméthylsulfine. Le chloroplatinate de cette substance cristallise en octaèdres réguliers modifiés par les faces du cube; l'auteur s'est assuré que le chloroplatinate de triméthylsulfine est identique au sel précédent.

Les eaux mères du bromure de triméthylsulfine renferment un second sel, qui donne un chloroplatinate insoluble dans l'eau, même bouillante, et qui peut être séparé par ce moyen d'une petite quantité de chloroplatinate de triméthylsulfine. Le corps insoluble est le chloroplatinate de diméthyl-éthylène sulfine :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ (CH^3)^2 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} S^{VI} + PtCl^4.$$

L'auteur donne encore un mode de préparation facile de la triéthylsulfine, qui consiste à remplir des flacons très-résistants de 400 à 500cc, aux trois quarts d'un mélange de molécules égales de sulfure d'éthyle et d'iodure d'éthyle (il convient d'employer un petit excès de sulfure), à chauffer le mélange au bain-marie et à boucher les flacons au commencement de l'ébullition du contenu. Ensuite on abandonne les flacons à l'étuve, jusqu'à ce que le liquide soit transformé en une masse solide.

Cette masse solide est lavée avec un mélange de parties égales d'alcool et d'éther, et cristallisée finalement dans l'alcool bouillant.

Action du brome sur les éthers,

par MM. A. LADENBURG et H. WICHELHAUS (1).

Ether formique tribasique (2) *et brome.* Le brome réagit déjà à la temrature ordinaire sur l'orthoformiate d'éthyle (cet éther absorbe à peu près la moitié de son poids de brome). Le produit de la réaction se sépare par la distillation fractionnée en trois portions : un liquide bouillant entre 40 et 50° qui est du bromure d'éthyle; le liquide passant entre 50 et 123° renferme l'éther formique; enfin la partie qui distille entre 123 et 128° est de l'éther carbonique. L'équation

$$2CH(OC^2H^5)^3 + Br^2 = 2C^2H^5Br + CO.(OC^2H^5)^2 + CHO.(OC^2H^5) + C^2H^6O$$

rend compte de la réaction.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLII, p. 163. Novembre 1869.

(2) Les auteurs préparent cet éther en faisant tomber un mélange d'alcool absolu et de chloroforme sur du sodium placé sous une couche d'éther; en employant 170 gr. de sodium, 300 gr. de chloroforme et 350 gr. d'alcool, ils ont obtenu 50 gr. d'éther formique tribasique pur.

Ether orthocarbonique et brome Le brome agit à froid sur cet éther, mais il faut chauffer pour compléter la réaction ; il se forme du bromure d'éthyle, de l'éther carbonique, et des corps bromés passant à une température plus élevée et qui renferment probablement du bromal. Le carbonate d'éthyle ordinaire ne résiste pas non plus à l'action du brome ; il fournit de l'acide carbonique, du bromure d'éthyle et du bromal.

$$C.(OC^2H^5)^4 + Br^x = CO.(OC^2H^5)^2 + [(C^2H^5)^2O + Br^x]$$

Ether orthocarbonique.

$$CO.(OC^2H^5)^2 + Br^x = CO^2 + [(C^2H^5)^2O + Br^x]$$

Ether carbonique.

Le bromure d'éthyle ne se formerait donc que par l'action du brome sur l'éther.

Acide éthylglycolique et brome. Cet acide fournit une quantité de bromure d'éthyle correspondante au brome employé, et probablement les acides glyoxalique et glycolique.

Ether éthyllactique et brome. L'action du brome sur l'éther éthyllactique ne se fait qu'à 100° et on observe un dégagement abondant d'acide bromhydrique. Le produit de la réaction soumis à la distillation fournit du bromure d'éthyle et un liquide passant entre 120 et 250° ; ce dernier, bouilli avec de l'eau de baryte, donne un sel de baryte amorphe dont l'acide est liquide.

La réaction est peut-être la suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} + Br^2 = C^2H^5Br + HBr + \begin{matrix} CH^3 \\ CO \\ CO.OC^2H^5. \end{matrix}$$

Les éthers acétique, oxalique et benzoïque ne fournissent pas de bromure d'éthyle par l'action du brome en vase clos.

L'éthyle des éthers qui remplace l'hydrogène d'un oxhydryle n'est donc pas éliminé par le brome.

Sur les dérivés du propane (hydrure de propyle), par M. SCHORLEMMER (1).

Le produit principal de l'action du chlore sur le propane est le chlorure de propylène ; il se forme en outre un peu de chlorure de propyle et des produits de substitution bouillant entre 100 et 200°. Pour obtenir une plus grande quantité de ces derniers, l'auteur a fait agir le chlore au soleil sur la portion bouillant au-dessus de 80°. La majeure partie passe alors de 150 à 160° et est formée de *trichlorhydrine* $C^3H^5Cl^3$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLII, p. 159. Novembre 1869.

(l'auteur en a constaté la nature tant par les caractères physiques et l'analyse que par sa transformation en dichlorhydrine du glycide $C^3H^4Cl^2$ et par la combinaison de cette dernière avec le brome $C^3H^4Cl^2Br^2$). Ainsi, tandis que l'éthane (hydrure d'éthyle) donne le dérivé trichloré $CH^3 — CCl^3$, le propane donne la trichlorhydrine qui a sans doute pour constitution $CH^2Cl — CHCl — CH^2Cl$. Il est à remarquer en outre que le chlorure de propyle primaire donne les mêmes produits de substitution que le chlorure propylique secondaire, car M. Linnemann paraît avoir obtenu avec ce dernier du chlorure de propylène et de la trichlorhydrine.

La liqueur séparée de la trichlorhydrine formée, ayant été de nouveau soumise à l'action du chlore au soleil, pendant plusieurs jours, distillait de 200 à 250°. La portion passant de 200 à 205° se concrétait en une masse cristalline blanche qui, purifiée, avait pour composition $C^3H^4Cl^4$. C'est le *tétrachloropropane*, cristallisant en petites aiguilles dans l'alcool bouillant, d'une odeur camphrée. Chauffé dans un tube, il fond et se sublime très-rapidement; en tubes capillaires, il fond à 177-178° et se concrète de 176 à 175°.

La portion passant après le tétrachloropropane n'absorbe plus de chlore; celle qui est recueillie entre 245 et 250° est l'*hexachloropropane* $C^3H^2Cl^6$, qui est un liquide incolore et dense, bouillant sans décomposition vers 250°, et doué d'une odeur camphrée.

Sur la préparation du zinc-éthyle, par M. B. RATHKE (1).

Cette préparation est singulièrement facilitée lorsqu'on ajoute une trace de zinc-éthyle tout formé au mélange d'iodure d'éthyle et de zinc.

Action du sulfite et du cyanure de potassium sur l'épichlorhydrine, par M. O. PAZSCHKE (2).

Si l'on fait bouillir du sulfite de potassium en solution aqueuse concentrée avec de l'épichlorhydrine, cette dernière disparaît après peu de temps; le liquide aqueux se prend en masse par le refroidissement. Le sel qui a pris naissance, purifié par plusieurs cristallisations, possède la formule $C^3H^6S^2O^7K^2 + 2H^2O$; le sel de baryte, préparé par double décomposition, forme de petites aiguilles groupées autour d'un point; elles renferment $C^3H^6S^2O^7Ba^2 + 2H^2O$. Cet acide est identique

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLII, p. 220. Novembre 1869.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 612. N° 20 (1869).

avec l'acide disulfoglycérique ou glycéryldisulfureux de M. Schæuffelen (1).

L'auteur suppose que la réaction se fait en deux phases et donne les deux équations suivantes :

$$\left.\begin{matrix}(CH^2)''\\CH^3O\\Cl\end{matrix}\right\}C + 2\left(SO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.\right) = KCl + \begin{matrix}CH^2K\\CH^3O\end{matrix}\Big\}C\left\{\begin{matrix}SO^2OK\\SO^2OK\end{matrix}\right.$$

$$\begin{matrix}CH^2K\\CH^3O\end{matrix}\Big\}C\left\{\begin{matrix}SO^2OK\\SO^2OK\end{matrix}\right. + H^2O = KHO + \begin{matrix}CH^3\\CH^3O\end{matrix}\Big\}C\left\{\begin{matrix}SO^2OK\\SO^2OK\end{matrix}\right. \text{ (2).}$$

Le même acide paraît se former dans l'action du sulfite de sodium sur le chlorométhyliséthionate de sodium de M. Darmstaedter (3).

En faisant agir l'épichlorhydrine sur une solution aqueuse de cyanure de potassium, l'auteur a obtenu un corps solide, cristallisant en lamelles incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, qui paraît renfermer C^4H^5AzO. Il faut chauffer légèrement pour commencer la réaction, qui est énergique; le corps nouveau se dépose par le refroidissement. La potasse l'attaque en dégageant de l'ammoniaque.

Sur quelques dérivés succiniques, par **M. P. WESELSKY** (4).

M. Kekulé a montré que l'acétate de phényle se décompose sous l'influence du sulfure de potassium en phénol et acide thiacétique (5). Dans le but d'arriver à l'acide thiosuccinique, l'auteur a préparé le *succinylphénol* $\left.\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\C^4H^4O^2\end{matrix}\right\}O^2$.

Ce composé s'obtient en chauffant au bain-marie du chlorure de succinyle avec du phénol. Le succinylphénol, comprimé entre des doubles papiers et cristallisé dans l'alcool, se présente en lamelles nacrées, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et dans la benzine. Il fond à 118° et entre en ébullition vers 330°. Le brome réagit avec violence sur le succinylphénol et fournit

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XI, p. 316 (1869).

(2) Sans énumérer les arguments qui militent contre la formule de la glycérine de M. Kolbe $\begin{matrix}CH^3\\CH^2OH\end{matrix}\Big\}C(OH)^2$, nous ferons remarquer qu'en adoptant la formule de l'épichlorhydrine de M. Erlenmeyer, l'équation suivante rend parfaitement compte de la formation du glycéryldisulfite de potassium :

$$\begin{matrix}CH^2.Cl\\CH\\CH^2\end{matrix}\Big\rangle O + 2\left(SO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.\right) = KCl + KHO + \begin{matrix}CH^2.SO^3K\\CH\ OH\\CH^2.SO^3K\end{matrix}$$

A. H.

(3) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XI, p. 318.

(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 518. N° 15 (1869).

(5) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. VIII, p. 352.

un dérivé tribromé peu soluble dans l'alcool et cristallisant en aiguilles fines. La potasse alcoolique le transforme en phénol bibromé et succinate de potassium. Le chlorure d'acétyle est sans action sur le succinyl-phénol.

Thiosuccinate de potassium. $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\K^2\end{matrix}\right\}S^2$. On chauffe le succinylphénol avec une solution de sulfhydrate de potassium dans l'alcool absolu, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux; après un certain temps le contenu du ballon devient pâteux. A ce moment on refroidit et on fait passer le liquide à travers un linge, on comprime la masse solide et on sèche dans le vide. Cette subtance forme des aiguilles microscopiques réunies en faisceaux, très-solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le sel se décompose vite en solution aqueuse, surtout quand on chauffe. La solution réagit sur les sels métalliques comme les sulfures alcalins.

Anhydride thiosuccinique ou sulfure de succinyle $C^4H^4O^2S$. Le sel précédent est décomposé par les acides avec dégagement d'hydrogène sulfuré; l'équation suivante explique cette formation :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\K^2\end{matrix}\right\}S^2 + 2HCl = C^4H^4O.S + H^2O + 2KCl.$$

Pour obtenir le sulfure de succinyle, on acidule une solution aqueuse de thiosuccinate de potassium avec de l'acide sulfurique, on épuise avec de l'éther, on sèche sur du chlorure de calcium et on le distille.

Le résidu oléagineux se solidifie dans le vide. Le sulfure de succinyle, purifié par compression, forme une masse cristalline blanche, fusible à 31°, d'une saveur sucrée, qui rappelle ensuite celle de l'acide succinique; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse est précipité en jaune par l'acétate de plomb; ce précipité se fonce et noircit par la chaleur. Le sulfate de cuivre produit immédiatement un précipité de sulfure de cuivre. Le nitrate d'argent précipite une substance blanche qui noircit bientôt. Le perchlorure de fer ne précipite pas immédiatement, mais le liquide devient laiteux après un certain temps, et finalement on voit un précipité blanc se former; ce précipité devient grisâtre par la chaleur; l'ammoniaque le colore en noir.

Les formules rationelles du thiosuccinate de potassium et du sulfure de succinyle sont les suivantes :

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO.SK\\CO.SK\end{matrix}\right. \text{ et } C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}S.$$

Sur l'identité des dichlorhydrines préparées avec de la glycérine et de l'épichlorhydrine, par M. O. PAZSCHKE (1).

La dichlorhydrine préparée en traitant un mélange de glycérine et d'acide acétique par l'acide chlorhydrique est identique à celle qui dérive de l'union directe de l'épichlorhydrine et de l'acide chlorhydrique; les deux bouillent de 175° à 177° et possèdent la même densité (1,366 à 17°,5); leur solubilité dans l'eau est également la même.

Quelques faits observés sur le sucre interverti, par M. E. J. MAUMENÉ (2).

L'auteur, après avoir préparé du sucre interverti avec une solution de sucre candi et l'acide chlorhydrique, et après avoir enlevé l'acide chlorhydrique par de l'oxyde d'argent, a cherché à séparer le glucose du lévulose au moyen du chlorure de sodium. La solution de sucre interverti et de sel a été évaporée d'abord au bain-marie, puis dans le vide; il s'est formé de beaux cristaux de glucosate, et l'auteur admet qu'il ne reste pas de glucosate dans la liqueur. Partant de ce fait, il conclut que le sucre interverti est formé de

Glucose	12,14
Lévulose	87,86
	100,00

L'auteur a tenté la séparation du glucose et du lévulose par une méthode moins exacte encore au point de vue quantitatif, qui l'a conduit sensiblement aux mêmes résultats que la précédente. Elle consiste à étendre le sucre interverti sur une plaque de biscuit de porcelaine; en quelques jours toute la partie liquide est absorbée et le glucose solide reste sur la plaque.

Note sur le sucre interverti, par M. DUBRUNFAUT (3).

« Comment comprendre, dit l'auteur, qu'on puisse baser une analyse quantitative de sucre interverti sur la minime proportion de glucose ou de glucosate dextrogyre que la force de cristallisation peut en faire sortir et doser, sans autre examen, le sucre lévogyre par différence?... On a tout simplement extrait par cristallisation le glucose dextrogyre qui était extractible par ce moyen, soit environ un quart de ce qui existait dans le mélange sirupeux. »

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 614.
(2) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1008.
(3) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1151.

L'auteur n'affirme pas qu'il n'y ait pas d'autres produits dans le sucre interverti, et il soupçonne notamment que la pectine dont on trouve des traces dans les produits de la séparation du lévulose par la chaux pourrait être un produit normal de la transformation du sucre prismatique par les acides.

Faits observés sur le sucre interverti, par M. E. J. MAUMENÉ (1).

L'auteur, après avoir préparé du sucre interverti avec tous les soins possibles, et avoir traité ce sucre par un lait de chaux en suivant, dit-il, toutes les prescriptions données par M. Dubrunfaut, prétend qu'il ne se forme ni glucose dextrogyre, ni lévulose, parce que les produits retirés des combinaisons calcaires n'exerceraient aucun pouvoir rotatoire; d'après lui, il se formerait trois produits, privés de pouvoir rotatoire, dont il n'indique pas les caractères.

Méthode de séparation du lévulose et du sucre interverti, par M. DUBRUNFAUT (2).

Si l'on place dans un verre à expériences 1 décilitre de sirop contenant 10 grammes de sucre préalablement interverti par les moyens connus et qu'on y ajoute à froid, c'est-à-dire à la température la plus basse possible, 6 grammes de chaux hydratée en poudre impalpable, en ayant soin d'agiter rapidement, il se produit d'abord une émulsion laiteuse avec une légère élévation de température qu'on doit combattre en maintenant le mélange à la température de 0°.

Le liquide se prend alors en une masse compacte qu'on soumet à la presse dans un linge : il s'écoule un liquide et il reste un corps solide dans le nouet.

En examinant ces deux produits séparément, c'est-à-dire en leur enlevant la chaux à l'aide d'un acide quelconque, mais mieux avec les acides oxalique, sulfurique ou carbonique qui donnent des sels de chaux insolubles, on obtient les deux sucres isolés avec une perfection qui suffit à la constatation de toutes leurs propriétés caractéristiques, car cette méthode pourrait s'appliquer à la recherche du lévulose dans des liquides qui en contiendraient moins d'un centième.

Cette méthode est utilement applicable à l'analyse de tous les fruits sucrés et de tous les produits qui contiennent du sucre interverti, comme les miels, les mélasses de canne, etc. La grande importance

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1242.
(2) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1366.

que présente le sucre interverti, considéré comme produit alimentaire industriel et agricole, donnerait un grand intérêt aux procédés qui permettraient de pratiquer industriellement la séparation des deux sucres. En effet, les expériences de l'auteur assignent au lévulose une propriété édulcorante au moins égale à celle du sucre de canne, tandis que celle du glucose dextrogyre est de beaucoup inférieure. Ce serait sans doute un grand résultat économique que de pouvoir scinder le sucre des raisins et des fruits en deux produits diversement utiles, l'un comme principe sucré pouvant remplacer le sucre de canne sous forme de sirop, l'autre remplaçant le glucose de fécule pour tous les usages industriels.

Sur quelques phosphamides, par M. HUGO SCHIFF (1).

M. Gladstone (2), en faisant réagir le gaz ammoniac sur l'oxychlorure de phosphore, n'a pu éliminer tout le chlore et obtenir la phosphotriamide $PhO(AzH^2)^3$ de M. Schiff.

Le remplacement du dernier atome de chlore par AzH^2 ne se fait en effet que difficilement, mais on y arrive en broyant le produit de la réaction à plusieurs reprises et en le traitant à chaud par l'ammoniaque; il convient enfin de placer le produit dans un flacon rempli de gaz ammoniac. Le sel ammoniac peut être séparé facilement au moyen de l'eau, car l'amide n'est décomposée ni par l'eau bouillante, ni par les acides étendus. Si on fond la substance insoluble dans l'eau avec de la potasse, on obtient du phosphate de potassium, mais pas de chlorure de potassium. En chauffant la phosphotriamide à l'abri de l'air, on lui fait perdre 36 % et on la transforme en monophosphamide $Az(PhO)$ d'après l'équation $(PhO)Az^3H^6 = (PhO)Az + 2AzH^3$.

L'action de l'ammoniaque sur le pentachlorure de phosphore peut être exprimée par une des équations suivantes :

Chlorophosphomonamide (3).

$$PhCl^5 + 4AzH^3 = (PhCl^2).Az + 3AzH^4Cl.$$

Chlorophosphodiamide (3).

$$PhCl^5 + 5AzH^3 = Az^2\left\{\begin{matrix}PhCl^2\\H^3\end{matrix}\right. + 3AzH^4Cl.$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 609. N° 20 (1869).
(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XII, p. 237.
(3) L'auteur nomme le composé $(PhCl^2)Az$ chlorophosphure d'azote, et le corps $Az^2(PhCl^2)H^3$ chlorophosphamide. Les termes employés plus haut nous paraissent préférables. A. H.

Le dernier composé se décompose par l'eau en acide chlorhydrique et phosphodiamide $Az^2\left\{\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right.$.

L'aniline réagit très-énergiquement sur le pentachlorure de phosphore; le produit de la réaction forme une masse solide dure, qui dégage de l'acide chlorhydrique par l'addition de l'eau ; qui dissout du chlorhydrate d'aniline et sépare une substance blanche cristalline.

Ce corps possède une composition exprimée par la formule

$$Az^2\left\{\begin{matrix}PhO\\(C^6H^5)^3\end{matrix}\right.,$$

et les deux équations suivantes rendent compte de sa formation :

$$PhCl^5 + 3C^6H^7Az = Az^2\left\{\begin{matrix}PhCl^2\\(C^6H^5)^3\end{matrix}\right. + AzH^4Cl + 2HCl$$

$$Az^2\left\{\begin{matrix}PhCl^2\\(C^6H^5)^3\end{matrix}\right. + H^2O = Az^2\left\{\begin{matrix}PhO\\(C^6H^5)^3\end{matrix}\right. + 2HCl.$$

La *phosphodianilide* est attaquée à peine par l'eau et par les acides étendus froids; à l'ébullition, elle se transforme en phosphate d'aniline ; elle fond déjà au-dessous de 100°.

L'action de l'aniline sur le trichlorure de phosphore fournit une substance blanche ; M. Hofmann avait déjà observé ce fait. Le produit de la réaction cède du chlorhydrate d'aniline à l'eau et se transforme en une masse pâteuse qui finit par se dissoudre complétement ; cette solution renferme de l'acide phosphoreux. La substance pâteuse dégage de l'hydrogène phosphoré ; en même temps il se sépare du phosphore. Le produit brut de la réaction, dans laquelle il ne se dégage pas de gaz, comprimé entre des doubles de papier renferme 4,5 % de phosphore, tandis que l'équation suivante en exige 4,6 % :

$$PhCl^3 + 6C^6H^7Az = 3(C^6H^7Az,HCl) + Ph(AzH.C^6H^5)^3.$$

Sur une nouvelle phosphamide, par M. H. WICHELHAUS (1).

D'après les recherches de MM. Gerhardt et Fittig, on exprimait la réaction du perchlorure de phosphore sur la sulfophénylamide (amide de l'acide phénylsulfureux) par l'équation :

$$C^6H^4SO^2.AzH^2 + PhCl^5 = C^6H^5.SOAzHCl + HCl + PhOCl^3.$$

Mais une équation comme celle-ci n'est possible que pour les corps qui renferment de l'hydroxyle. L'auteur s'est assuré qu'il ne se forme pas d'oxychlorure de phosphore dans la réaction, mais du chlore libre

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 502 (1869).

et un corps organique phosphoré. Pour isoler ce dernier, on place le produit de la réaction sur une plaque poreuse qu'on abandonne sous une cloche avec de l'acide sulfurique pendant plusieurs jours. La combinaison phosphorée reste sur la plaque, tandis que celle-ci absorbe un corps huileux; pour la purifier complétement on la dissout dans de l'éther pur et anhydre. Cette solution dépose par l'évaporation des cristaux bien formés, qui possèdent la composition

$$C^6H^6SO^2Az.PhCl^2.$$

L'auteur exprime la formation de ce corps, qui fond de 130° à 131°, par l'équation :

$$\underset{\text{Sulfophénylamide}}{C^6H^5SO^2AzH} + PhCl^5 = Cl^2 + HCl + \underset{\text{Sulfophénylbichlorophosphamide.}}{C^6H^5SO^2AzH.PhCl^2}.$$

La sulfophénylbichlorophosphamide s'altère sous l'influence de l'humidité en régénérant de la sulfophénylamide; l'ammoniaque lui fait subir la même transformation ; Gerhardt avait obtenu dans cette réaction de l'azoture de sulfophénamidyle et d'hydrogène

$$C^6H^5.SO.AzH.AzH^2.$$

L'auteur pense, d'après ces faits, que ni le corps $C^6H^5SO.AzHCl$, ni la dernière amide n'existent.

La constitution de la sulfophénylbichlorophosphamide peut être exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^5.\ SO^2)'\\(PhCl^2)'\\H\end{matrix}\right\}Az.$$

Sur le phénol biiodé,

par **MM. H. HLASIWETZ** et **P. WESELSKY** (1).

La méthode employée par M. Koerner, pour préparer les phénols iodés, consiste à traiter le phénol par un mélange d'iode et d'acide iodique; les auteurs ont trouvé qu'on peut substituer avec avantage l'oxyde de mercure précipité à l'acide iodique.

En employant les matières dans des proportions indiquées par l'équation

$$2C^6H^6O + HgO + I^4 = 2C^6H^5I.O + HgI^2 + H^2O,$$

on obtient le phénol monoiodé.

On dissout l'acide phénique dans l'alcool, et on introduit de l'iode et de l'oxyde de mercure peu à peu (assez d'oxyde pour que le liquide se décolore). La réaction se fait immédiatement et dégage beaucoup

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 522. N° 15 (1869).

de chaleur; il convient de refroidir pour empêcher une élévation de température trop grande.

Le phénol monoiodé reste en solution alcoolique, tandis qu'une certaine quantité de phénol biiodé se trouve mélangé à l'odure de mercure, et peut être obtenu en le dissolvant dans une solution alcaline La solution alcoolique laisse, après la distillation, du phénol monoiodé qu'on purifie comme l'a indiqué M. Koerner (1). C'est de l'acide paraiodophénique mélangé d'une petite quantité de métaiodophénol; car traité par la potasse, il donne beaucoup de résorcine et peu de pyrocatéchine.

Le *biiodophénol* $C^6H^4I^2O$ se forme d'après l'équation

$$2C^6H^6O + 2HgO + I^8 = 2C^6H^4I^2O + 2HgI^2 + 2H^2O.$$

Une partie se trouve en dissolution dans l'alcool, une autre avec l'iodure de mercure; ce dernier est bouilli avec du carbonate de potassium et la solution est précipitée par l'acide chlorhydrique. Le résidu de l'alcool est traité de même et le corps précipité est purifié par cristallisation dans l'alcool étendu. Le biiodophénol cristallise en aiguilles soyeuses, blanches ou grisâtres, d'une odeur qui rappelle celle de l'acide monoiodophénique. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone; il peut être sublimé et fond à 150° (2).

Le biiodophénol n'est altéré ni par la potasse aqueuse, ni par la potasse alcoolique; mais en le soumettant à l'action de la potasse en fusion, on élimine l'iode; il ne se forme pas de phloroglucine ou d'acide pyrogallique, mais une petite quantité de pyrocatéchine et une troisième substance non encore étudiée.

Sur l'acide sulfoxybenzoïque, par M. C. SENHOFER (3).

On prépare cet acide en faisant arriver des vapeurs d'anhydride sulfurique sur de l'acide oxybenzoïque desséché et pulvérisé. La masse devenue brune et visqueuse est dissoute dans 10 à 12 volumes d'eau. L'on obtient ainsi une solution brun-vert qu'on agite à plusieurs reprises avec de l'éther pour enlever l'acide oxybenzoïque non attaqué. On sépare alors l'acide sulfurique à l'aide du carbonate de plomb et l'on précipite la liqueur filtrée par le sous-acétate de plomb. Le précipité plombique rose, bien lavé, est mis en digestion avec de l'eau à 100° et

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. VI, p. 52 (1866).

(2) L'acide dibromophénique décrit par MM. Schutzenberger et Sengenwald fond à 110°. *Répertoire de chimie pure*, t. IV, p. 145 (1862).

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 532.

traité par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée jaune, concentrée au bain-marie, donne après un certain temps des croûtes cristallines d'un jaune sale.

On purifie l'acide ainsi obtenu en le dissolvant dans un mélange de 1 partie d'alcool et de 2 parties d'éther, puis en le faisant recristalliser dans l'eau. Il se présente alors en aiguilles verdâtres. Le chlorure ferrique colore cet acide en rouge cerise, cette coloration disparaît par le carbonate de soude. L'acétate neutre de plomb ne le précipite pas; il est déliquescent, soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther.

L'acide sulfoxybenzoïque cristallisé devient anhydre à 160°; il renferme $C^7H^6SO^6$; il fond à 208°.

Le *sel barytique* $C^7H^4BaSO^6$, séché à l'air, renferme 4 1/2 H^2O qu'il perd à 160°. Le *sel de plomb* forme un précipité rose, amorphe, qui a pour composition $C^{14}H^6Pb^3S^2O^{12}$. Le *sel acide de cadmium* $(C^7H^5SO^6)^2Cd$ forme des mamelons jaune paille, à peine cristallins, déliquescents; par la dessiccation, il devient plus foncé. Séché à l'air, il renferme $2H^2O$ qu'il perd à 125°. L'auteur n'a obtenu les sulfobenzoates alcalins qu'à l'état sirupeux.

Sur le phénol dérivant des acides oxybenzoïques, par M. G. ROSENTHAL (1).

L'auteur a distillé les acides oxybenzoïque, paroxybenzoïque et salycylique avec de la chaux, et a comparé les phénols ainsi obtenus avec le phénol du goudron de houille. Ces phénols sont identiques.

Sur l'acide éthoxybenzoïque, par M. G. ROSENTHAL (2).

L'auteur a essayé de préparer un acide $C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\(COOH)^2\end{matrix}\right.$ en traitant l'oxybenzoate d'éthyle $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\COOC^2H^5\end{matrix}\right.$ par le sodium et l'acide carbonique; mais, par suite d'un changement moléculaire, il a obtenu l'éthoxybenzoate de sodium $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\COONa\end{matrix}\right.$. Le même acide prend naissance sous l'influence du sodium seul. L'acide éthoxybenzoïque est identique avec l'acide obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle et de la potasse sur l'acide oxybenzoïque.

Cet acide a été déjà décrit par M. A. Heintz.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér. t. v, p. 627. N° 20 (1869).
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 627. N° 20 (1869).
(3) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XIII, p. 247 (1870).

Sur la toluquinone, par M. Eugène BORGMANN (1).

L'action de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potassium sur le crésylol fournit un mélange de toluquinone bi- et trichlorée (2). Le crésylol provenait du goudron de houille.

On introduit un mélange de crésylol et de chlorate de potassium dans de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau; il se sépare d'abord une huile rouge, qui tombe bientôt au fond et qui se transforme en cristaux jaunes par de nouvelles additions de chlorate de potassium. On purifie ces cristaux par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant. Le corps pur est de la *toluquinone trichlorée;* elle constitue des cristaux lamellaires, peu solubles dans l'alcool froid, mais se dissolvant aisément dans l'éther et dans le chloroforme; elle distille avec la vapeur d'eau et se décompose avant de fondre; la soude la dissout avec une coloration rouge, et la solution dépose des cristaux rouges analogues au chloranilate de potassium.

Ce corps est un homologue de la trichloroquinone :

$$C^6Cl^3\left\{\begin{matrix}H\\O\\O\end{matrix}\right\rangle \qquad\qquad C^6Cl^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\O\\O\end{matrix}\right\rangle$$

Trichloroquinone. Trichlorotoluquinone.

L'auteur n'a pas pu isoler la toluiquinone bichlorée à l'état de pureté.

Trichlorotolu hydroquinone $C^6Cl^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\\OH\end{matrix}\right.$. Ce corps prend naissance quand on traite la trichlorotoluquinone par l'acide sulfureux; il convient d'opérer en vas clos à 100°. Le produit obtenu est purifié par des cristallisations dans l'alcool faible ou dans l'eau bouillante. La trichlorotoluhydroquinone forme des aiguilles incolores, inodores, très-solubles dans l'alcool; l'eau les dissout en petite quantité; elles fondent à 212°. Les cristaux humides s'oxydent à l'air en se colorant en vert; pour obtenir des cristaux incolores il faut ajouter un peu d'acide sulfureux au dissolvant. Cette substance peut être sublimée sans décomposition, elle se dissout en rouge dans l'ammoniaque ou dans la soude; sa solution aqueuse donne avec le sel de plomb un précipité soluble dans l'acide acétique.

L'acide nitrique transforme la trichlorotoluhydroquinone en trichlorotoluquinone.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLII, p. 248. Novembre 1869.
(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. X, p. 424 (1868).

La *diacétyltrichlorotoluhydroquinone* $C^6Cl^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{matrix}\right.$ se forme lorsqu'on chauffe le corps précédent avec du chlorure d'acétyle à 100°. Cette substance, purifiée par lavage avec de la soude étendue et par sublimation, est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau; elle se présente sous forme d'aiguilles incolores fusibles à 114°. La soude ne l'attaque pas, même à chaud; l'acide nitrique la transforme à l'ébullition en trichlorotoluquinone.

Diéthyl-trichlorotoluhydroquinone $C^6Cl^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\O.C^2H^5\\O.C^2H^5\end{matrix}\right.$. Si l'on chauffe de la trichlorotoluhydroquinone avec de l'iodure d'éthyle, de la potasse et un peu d'alcool, à 140 ou 150°, le tube renferme, à coté de l'iodure de potassium, des cristaux de la combinaison éthylée. La diéthyl-trichlorotoluhydroquinone est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool; elle se sublime en aiguilles fines et incolores.

Acide monochlorotoluhydroquinone-bisulfureux $C^6Cl\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\\OH\\(SO^2.OH)^2\end{matrix}\right.$. La trichlorotoluquinone se dissout, à l'aide d'une douce chaleur, dans le bisulfite de potassium, et après quelque temps il se forme un dépôt granuleux qui, recristallisé dans l'eau, se présente en lamelles incolores brillantes, peu solubles dans l'eau froide. Ce sel, qui possède la composition

$$C^7H^5ClK^2S^2O^8,$$

est insoluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse ne précipite pas à froid par le chlorure de baryum; l'acétate de plomb la précipite en blanc et le sous-acétate en jaune; ces précipités sont solubles dans l'acide acétique. La lessive de soude colore le sel en jaune.

Note sur l'oxydation de l'acide pyrogallique, par M. Aimé GIRARD (1).

L'oxydation de l'acide pyrogallique dans une liqueur acide donne naissance à un composé cristallisé, dont la composition correspond à la formule $C^{20}H^8O^9$, ou mieux à $C^{40}H^{16}O^{18}$. On l'obtient par le simple mélange d'une solution d'acide pyrogallique avec une solution de nitrate d'argent; mais de tous les agents oxydants, celui qui permet de l'obtenir avec le plus de régularité est le permanganate de potasse. Voici la méthode qui a fourni les meilleurs résultats. On dissout 60 gr.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 865.

de permanganate de potasse dans un litre d'eau, on additionne cette solution de 55 gr. d'acide sulfurique monohydraté, puis on fait tomber doucement cette liqueur dans une solution d'acide pyrogallique. Celle-ci se colore en jaune, et même en brun, si l'action est trop vive; il se dégage un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, et la liqueur se trouble presque aussitôt en laissant déposer des flocons cristallins, d'un beau rouge orangé, qu'on purifie par un lavage à l'eau, puis par une dissolution dans l'alcool ou par une sublimation.

Il est de toute importance de ne pas employer un excès de nitrate d'argent ou de permangate de potasse, car dans ce cas il se forme un composé brunâtre et non cristallisable.

L'auteur donne à la nouvelle substance le nom de *purpurogalline*. Cette matière se sublime vers 200° à peu près sans décomposition. Elle se présente alors sous la forme de belles aiguilles, d'un rouge grenat, plus colorées et plus brillantes que les aiguilles d'alizarine.

Elle est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans la benzine; ses solutions sont colorées en jaune.

L'acide nitrique fumant l'enflamme, l'acide ordinaire la convertit en acide picrique. Elle se dissout dans l'acide sulfurique et forme avec lui une combinaison cristallisée cramoisie, que l'eau décompose. La plu- des acides la dissolvent de même sans l'altérer.

Avec la potasse et l'ammoniaque elle donne une coloration bleue, rès-belle, mais très-éphémère; avec l'eau de chaux et l'eau de baryte elle fournit une coloration violacée qui est aussi très-fugace.

C'est une matière tinctoriale énergique, mais elle n'a produit jusqu'ici que des couleurs d'un faible éclat.

Sur les produits de l'action de la potasse en fusion sur le crésylsulfite de potassium, par **M. L. BARTH** (1).

Si on chauffe du crésylsulfite de potassium avec de la potasse en excès jusqu'à la fusion, on voit, après quelque temps, dans la masse fondue des points noirs, qui augmentent rapidement. Si l'on arrête l'opération à ce moment et si l'on épuise avec de l'éther la solution de la masse fondue sursaturée d'acide sulfurique, on obtient après distillation, un résidu brun, dans lequel il se forme après quelque temps des cristaux.

Ce résidu soumis à la distillation fournit un liquide oléagineux d'une odeur phénolique; ce corps n'est pas homogène; il renferme de l'a-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 525 (1869).

cide salicylique, de l'acide paroxybenzoïque, du crésylol (probablement 2 isomères) et un peu de phénol.

On sépare le phénol des acides en agitant le liquide à plusieurs reprises avec une solution de carbonate d'ammoniaque; le liquide aqueux est porté à l'ébullition pour chasser le carbonate en excès, sursaturé par l'acide chlorhydrique et agité avec de l'éther; celui-ci laisse après son évaporation des cristaux colorés, qu'on traite par le charbon animal. On obtient ainsi deux sortes de cristaux; des aiguilles fines d'acide salicylique et des prismes plus volumineux d'acide paroxybenzoïque. En les faisant recristalliser, les premiers cristaux sont de l'acide paroxybenzoïque (1); ceux qui se déposent plus tard sont un mélange des deux acides. Pour les séparer, on les fait bouillir avec un excès de chaux; l'acide paroxybenzoïque forme un sel de calcium soluble, et l'acide salicylique est transformé en calciumsalycilate de calcium insoluble.

Le point de fusion de l'acide paroxybenzoïque séparé du sel de chaux soluble est situé à 210°; l'acide donne la couleur brun-jaunâtre avec le perchlorure de fer.

L'acide salicylique, mis en liberté du calciumsalicylate de calcium, cristallise en aiguilles fusibles à 156° et donne la réaction violette avec le perchlorure de fer.

Quant au crésylol formé, l'auteur n'est pas arrivé à le préparer à l'état de pureté. Il continue ses recherches.

Sur quelques éthers du crésylol, par M. E. FUCHS (2).

Le crésylol employé par l'auteur a été préparé par la méthode de M. Griess, qui consiste à décomposer le sulfate de diazotoluène par l'eau. Pour obtenir ce dernier, l'auteur a transformé le chlorhydrate de diazotoluène brut, produit de l'action du nitrite de calcium sur le chlorhydrate de toluidine, en chromate, en ajoutant du bichromate de potassium. Le chromate, qui forme un précipité rouge orangé (3), est lavé à l'eau et traité, dans un grand ballon, par de l'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide et 4 d'eau) et une quantité d'acide sulfureux suffisante pour réduire l'acide chromique.

Ensuite le ballon est mis en communication avec un réfrigérant à

(1) L'acide paroxybenzoïque est plus soluble que l'acide salicylique; mais il formait la majeure partie du mélange; c'est pour cela qu'il s'est déposé le premier.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 623 (1869). N° 17.

(3) Il faut laver le chromate rapidement, et surtout empêcher sa dessiccation, parce qu'il détone facilement.

reflux et le liquide est chauffé à l'ébullition pendant une demi-heure. On épuise alors avec de l'éther, on évapore ce dernier et on soumet le résidu à la distillation fractionnée. Le crésylol bout à 198° et cristallise à 0° en prismes ou tables monocliniques, qui fondent à 35°.

L'éthylcrésylol $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$ obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur le crésylate de potassium constitue un liquide incolore, bouillant à 188°; son odeur rappelle celle de l'essence d'anis. Il est insoluble dans l'eau, mais miscible à l'alcool et l'éther. Densité à 0° = 0,8744.

L'éthylcrésylol, soumis à une ébullition de plusieurs jours avec du bichromate de potassium et de l'acide acétique, fournit de l'acide éthoparoxybenzoïque fusible à 194°, identique avec l'acide éthoparoxybenzoïque de MM. Ladenburg et Fitz (1).

Éthylène-crésylol $C^2H^4\left\{\begin{matrix}O.C^6H^4CH^3\\O.C^6H^4CH^3.\end{matrix}\right.$ Cet éther se prépare en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le crésylate de potassium. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther froids, mais il se dissout aisément dans l'alcool bouillant; il cristallise de cette dissolution en tables rhombiques fusibles à 134°,5; il bout vers 297°. L'oxydation de cet éther n'a pas encore donné de résultat.

Acétyle-crésylol $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right.$. Le chlorure d'acétyle réagit très-fortement sur le crésylol potassé et donne naissance à l'acétylcrésylol, liquide jaunâtre d'une odeur désagréable, bouillant de 208° à 211°.

Sur les chlorotoluidines isomériques,
par **M. E. WROBLEWSKY** (2).

La chlorotoluidine obtenue par l'auteur (3) à l'aide de l'acétoluide est différente de celle que fournit par réduction le chlorotoluène nitré.

Le chlorotoluène pur fut traité par de l'acide azotique de 1,475 de densité, et le produit nitré fut soumis à 26 distillations fonctionnées qui le partagèrent en deux portions, que l'auteur désigne par α et β, l'une distillant à 243° et l'autre à 253°. Aucune de ces portions ne se concrétait à — 13°. Leur densité était, pour la première 1,307, pour la seconde 1,3259, à 18°. Ces nitrochlorotoluols furent transformés en acides sulfoconjugués. Le *sel de baryum* α $(C^7H^5ClAzO^2.SO^3)^2Ba + 4H^2O$ cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau; le *sel* β est au contraire très-soluble.

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. v, p. 257 et 414.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 683.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. xii, p. 385.

La *chlorotoluidine* α, obtenue par le nitrochlorotoluol α, est liquide et incolore, elle brunit à l'air. Densité à 20° = 1,1855. Elle bout à 238° et ne se concrète pas à — 14°; presque insoluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool. Son *chlorhydrate* cristallise en prismes incolores et brillants, très-solubles et sublimables; il cristallise avec H^2O. L'azotate cristallise en prismes fusibles à 179°; 100 p. d'eau à 17° en dissolvent 2 p. 855.

La *chlorotoluidine* β, bien privée du produit α, par un refroidissement suffisant, s'obtient en grandes lames nacrées et incolores, fusibles à 83° et bouillant à 241°; elle se dissout dans l'alcool. Ses sels cristallisent bien. Le *chlorhydrate*, moins soluble que le sel β, cristallise en lamelles nacrées. L'azotate β est en grandes tables brillantes, fusibles à 169° en se décomposant. 100 p. d'eau à 17° en dissolvent 5,014 parties.

Sur la parachlorotoluidine,
par MM. L. HENRY et B. RADZISZEWSKI (1).

Les auteurs ont décrit (2) une parachlorotoluidine liquide; depuis lors ils ont trouvé qu'elle se transforme après quelque temps en une masse solide, fusible à 85° et se solidifiant de nouveau à 80°. Elle bout à 243° et cristallise par fusion en petites aiguilles soyeuses.

Sur la xylidine dérivant de l'isoxylène,
par M. N. TAWILDAROW (3).

L'isoxylène a été préparé en faisant bouillir pendant longtemps le xylène du goudron de houille avec de l'acide nitrique. Il a été nitré et réduit au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique; la xylidine a été mise en liberté en ajoutant de la potasse et distillant avec la vapeur d'eau. Le chlorhydrate a été redistillé avec de la potasse. La xylidine est un liquide incolore qui brunit après quelque temps; elle bout à 216° et possède la densité 0,985 à 18°,5. L'oxalate cristallise ; 100 parties d'eau en dissolvent 3,846 parties à 21°,5.

En distillant la xylidine, il est resté une masse solide, dont on a séparé une substance passant entre 235 et 245°. Purifiée par cristallisation dans l'alcool étendu, elle fond à 89°. C'est une base qui renferme du chlore; son chlorhydrate possède la formule $(C^8H^8Cl)^3Az.HCl$; il cristallise en aiguilles. On a obtenu pour 100gr de xylidine, 2 à 3gr de cette base.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 599. N° 17 (1869).
(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XIII, p. 64 (1870).
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 553 (1869), n° 16.

Sur quelques dérivés anisiques, par M. L. [illegible] (1).

L'aldéhyde anisique $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3O\\CHO\end{matrix}\right.$ est attaquée vivement par le perchlorure de phosphore; par l'addition de l'eau, l'aldéhyde est régénérée. Le groupe CH^3O n'a donc pas été attaqué, sans cela on aurait dû obtenir de l'aldéhyde parachlorobenzoïque $C^6H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\COH\end{matrix}\right.$

Nitrile anisique ou méthoparoxybenzoïque $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3O\\CAz\end{matrix}\right.$. Ce corps se forme en partant de l'amide anisique $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3O\\COAzH^2\end{matrix}\right.$.

1° Par l'action de la chaleur. L'amide fond de 137 à 138° et bout en se décomposant partiellement à 295°. Si on le maintient pendant longtemps à cette température, il dégage de l'eau et se transforme en nitrile qui distille mélangé à un peu d'amide qu'on sépare avec l'éther. Le nitrile y est très-soluble.

2° Par l'action du pentasulfure de phosphore.

3° En faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur l'amide. Un mélange de ces deux corps dégage de l'acide chlorhydrique; soumis à la distillation, il fournit d'abord de l'oxychlorure de phosphore, et ensuite le nitrile bouillant entre 250 et 255°. Le nitrile cristallise par l'évaporation spontanée de sa solution éthérée en longs prismes obliques à base rectangle; il est très-soluble dans l'alcool et dans le sulfure de carbone, mais insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le dissout un peu et le laisse déposer en petites aiguilles par le refroidissement. Il fond de 56 à 57° et bout vers 253° (non corrigé); son odeur est particulière, désagréable. Chauffé avec une solution de potasse de 120° à 130°, il fournit de l'acide anisique.

Le *nitrile anisique nitré* $C^6H^3(AzO^2)\left\{\begin{matrix}CH^3O\\CAz\end{matrix}\right.$ se forme par l'action de l'acide nitrique fumant sur le nitrile anisique; la réaction est très-énergique; il convient de refroidir et d'ajouter le nitrile par petites portions. Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles blanches nacrées, solubles dans l'éther, mais insolubles dans l'eau. Il fond de 149 à 150°, et se sublime à une température plus élevée en lamelles transparentes.

Ces expériences, et quelques autres antérieures (2), tendent à prouver que les groupes CH^3O et C^2H^5O résistent à l'action du perchlorure de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 664. N° 18 (1869).
(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XII, p. 457.

phosphore, tandis que l'hydroxyle HO est remplacé facilement par du chlore.

Recherches sur la créosote du goudron de hêtre du Rhin, par **M. S. MARASSE** (1).

L'auteur a réuni dans ce mémoire ses recherches sur la créosote, dont la plus grande partie a été déjà publié dans ce journal (2). L'auteur donne encore une preuve de la présence du crésylol dans la portion bouillant de 200 à 203°, qui renferme du gaïacol (200°) (3).

Cette portion a été chauffée avec des quantités équivalentes de potasse et d'iodure de méthyle à 150°, en ajoutant un peu d'alcool méthylique.

Le produit obtenu se sépare par la distillation fractionnée en deux corps; le premier, bouillant à 174°, est identique au crésylanisol de M. Koerner, et fournit par l'action d'un mélange oxydant (bichromate de potassium et acide acétique cristallisable) de l'acide anisique fusible à 175°; le second, distillant de 205 à 206°, possède la composition de l'éther diméthylique de la pyrocatéchine

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OCH^3\\OCH^3\end{matrix}\right.$$

Sur la dicyanaphtaline, par **MM. A. BALTZER** et **V. MERZ** (4).

Lorsqu'on distille le disulfonaphtalate de potassium avec du cyanure de potassium en excès, il passe un liquide se concrétant en une masse jaunâtre qui, exprimée et épuisée d'abord à froid, puis à chaud, par de la ligroïne, fournit des solutions fluorescentes verdâtres et un résidu blanc. Ce dernier est formé de deux dicyanaphtalines isomériques qu'on peut séparer en se basant sur leur différence de solubilité dans l'alcool, la ligroïne, etc. Le disulfonaphtalate lui-même constitue probablement un mélange de deux isomères.

Le plus soluble de ces deux dicyanures se dissout peu dans l'alcool froid; il cristallise de sa solution bouillante en longues aiguilles soyeuses fusibles à 181°. La potasse bouillante, ainsi que l'acide chlorhydrique vers 200°, le dédoublent en ammoniaque et en un acide probablement dicarboxylique, qui se dépose en cristaux aciculaires par le refroidissement de la solution rendue acide; il cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles blanches.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLII, p. 59. Octobre 1869.
(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XI, p. 165, et t. XII, p. 410.
(3) Dans le mémoire, t. XII, p. 410, on a indiqué par erreur 210°.
(4) *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 614.

L'autre dicyanure n'est soluble que dans une grande quantité d'alcool bouillant; il se sépare en longues aiguilles incolores, fusibles à 260°; il est probablement identique avec le corps fusible à 267°, décrit par MM. Darmstædter et Wichelhaus (1).

Sur le cyanotoluylène, par **M. W. IRELAN Junior** (2).

Le cyanure de potassium réagit facilement sur le chlorocrésylsulfate e potassium; il se sublime de longues aiguilles aplaties qui, purifiées par le charbon animal et recristallisées dans l'alcool, constituent le cyanotoluylène $C^9H^6Az^2 = C^7H^6(CAz)^2$.

Ce composé, traité par la potasse bouillante, fournit de l'ammoniaque et un acide dicarboné qui se précipite en flocons par l'addition d'acide sulfurique à la solution alcaline. C'est probablement l'acide uvitique ou un isomère.

L'acide dichlorocrésylsulfurique, traité de même, fournit un composé cyané qui formera probablement, par l'action de la potasse, un acide tricarboné de la composition de l'acide trimésique.

Sur les dérivés chlorés de la naphtaline,
par **MM. A. FAUST** et **E. SAAME** (3).

Les auteurs ont repris l'étude des dérivés chlorés de la naphtaline décrits par Laurent. De la naphtaline pure fut fondue et traitée par un courant rapide de chlore sec, jusqu'à consistance butyreuse, puis épuisée par de la ligroïne (4). Le résidu cristallin insoluble est du tétrachlorure de naphtaline. La solution filtrée fut privée de ligroïne par distillation et le résidu liquide fut traité par de la potasse alcoölique, précipité par l'eau, séché et rectifié; on obtint ainsi de la naphtaline monochlorée et deux naphtalines bichlorées isomériques. Quant au produit que la distillation fractionnée n'amène pas à un point d'ébullition constant, il fut de nouveau soumis à l'action du chlore et le produit de la réaction traité comme plus haut; la ligroïne en séparait du tétrachlorure de dichloronaphtaline insoluble, tandis que le liquide filtré fournissait de la dinaphtaline heptachlorée.

Si l'on pousse plus loin l'action du chlore sur la naphtaline et qu'on reprenne le produit par de la ligroïne, celle-ci abandonne après quelques jours des cristaux durs de tétrachlorure de monochloronaphta-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 480.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 612.
(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 705.
(4) Huile légère de pétrole.

line. Enfin, si l'on épuise l'action du chlore, on obtient une huile épaisse qui, traitée par de la ligroïne, fournit après peu de temps de longues aiguilles jaunes de β-tétrachloronaphtaline qui est le produit final ; même en présence d'iode, on n'arrive pas à fixer plus de chlore.

1° *Produits d'addition.—Tétrachlorure de naphtaline* $C^{10}H^8Cl^4$. Cristallise dans le chloroforme en rhomboèdres volumineux, fusibles à 182°; la potasse alcoolique le transforme en α-dichloronaphtaline.

Tétrachlorure monochloré $C^{10}H^7Cl.Cl^4$. Cristallise dans le chloroforme en prismes clinorhombiques, fusibles à 128-130°. La potasse alcoolique le transforme en trichloronaphtaline.

Tétrachlorure bichloré $C^{10}H^6Cl^2.Cl^4$. Prismes clinorhombiques à 4 pans, fusibles à 172°. La potasse alcoolique le transforme en α-tétrachloronaphtaline. Traité par l'acide azotique bouillant, il fournit de l'acide dichlorophtalique.

Tous ces produits d'addition sont à peu près sans odeur ; ils sont peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans la ligroïne et dans l'éther, facilement solubles dans le chloroforme. Leur solution alcoolique fournit du chlorure d'argent par l'action de l'azotate d'argent.

2° *Produits de substitution. — Naphtaline monochlorée* $C^{10}H^7Cl$. Liquide incolore, bouillant à 250-252° ; inaltérable à la lumière.

Chlorodinitronaphtaline. Obtenue par l'action de l'acide azotique fumant sur le précédent. Aiguilles molles, jaunes; fusibles à 104-106°.

Dichloronaphtaline $C^{10}H^6Cl^2$. Il en existe deux modifications. Le produit α bout à 280-282° et se concrète en une masse cristalline fusible à 35-36°; il s'obtient par l'action de la potasse sur le tétrachlorure de naphtaline ; les auteurs n'ont pas pu obtenir les différentes modifications observées par Laurent. L'acide azotique fumant le transforme, comme son isomère, en un produit nitré jaune, difficilement cristallisable.

Traitée par 4 atomes de brome, puis par la potasse alcoolique, la dichloronaphtaline α fournit un produit cristallisable dans l'alcool éthéré en longues aiguilles blanches et tendres, fusibles à 74-76°, renfermant $C^{20}H^9Cl^4Br^3$ ou $C^{10}H^5Cl^2Br + C^{10}H^4Cl^2Br^2$.

β-dichloronaphtaline. La portion des produits chlorés primitifs bouillant entre 180 et 185° est un mélange des dichloronaphtalines α et β. Si l'on exprime ce produit, pour enlever la dichloronaphtaline α liquide, et si l'on fait cristalliser la portion solide dans l'alcool éthéré, on obtient la modification β à l'état de pureté. Elle forme des prismes cassants, incolores et brillants, fusibles à 68° et bouillant comme

son isomère à 281-283°. Elle paraît identique avec le produit chloré obtenu par M. Hermann en faisant agir l'acide hypochloreux sur la naphtaline. Ses dérivés chlorés sont difficiles à purifier. Le dérivé bromé $C^{20}H^{9}Cl^{4}Br^{3}$ ressemble à son isomère; il fond à 71-73°.

Trichloronaphtaline $C^{10}H^{5}Cl^{3}$. Obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur le tétrachlorure monochloré. Prismes cassants, fusibles à 81°. Son dérivé nitré est une masse cristalline jaune.

Heptachlorodinaphtaline $C^{20}H^{9}Cl^{7} = (C^{10}H^{5}Cl^{3} + C^{10}H^{4}Cl^{4}$?). Cristallise dans l'alcool éthéré en longues aiguilles jaunâtres, de la consistance de la cire, fusibles à 106°. Une ébullition prolongée avec la potasse alcoolique transforme ce produit en prismes hexagonaux durs, fusibles à 100-102°, ayant la même composition.

Tétrachloronaphtaline $C^{10}H^{4}Cl^{4}$. Il en existe deux modifications. La modification α, obtenue par l'action de la potasse sur le tétrachlorure bichloré cristallise dans l'éther en aiguilles blanches fusibles à 130°. Son dérivé nitré est jaune et cristallise en mamelons. La modification β qui constitue le produit final de l'action du chlore sur la naphtaline est en longues aiguilles jaunes, qui après plusieurs cristallisations sont incolores, fusibles à 156-158°. Son dérivé nitré forme une masse jaune et molle.

Sur quelques dérivés des acides α-et β-naphtaline-sulfureux, par M. B. MAIKOPAR (1).

Chlorure de l'acide naphtaline-sulfureux α $C^{10}H^{7}SO^{2}Cl$. Il se produit par l'action du perchlorure de phosphore sur le naphtaline-sulfite α de potassium. Il cristallise en lamelles brillantes solubles dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone et fusibles à 66°.

Le *chlorure* β est insoluble dans l'eau, moins soluble que le précédent dans l'éther et fusible à 76°.

L'*amide* α $C^{10}H^{7}SO^{2}AzH^{2}$, obtenu par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure précédent, est soluble dans l'alcool d'où elle cristallise; elle se dissout dans l'eau et fond à 150°. L'*amide* β est peu soluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant d'où elle cristallise en petites lamelles.

Le *mercaptan* α $C^{10}H^{8}S$ a été obtenu par l'action du zinc et de l'acide sulfurique étendu sur le chlorure sulfonaphtalique α; en distillant le produit avec de l'eau, on voit passer une huile insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui renferme $C^{10}H^{8}S$ et dont la so-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 710.

lution alcoolique donne avec l'acétate de plomb un précipité $(C^{10}H^{7}S)^{2}Pb$.

Le mercaptan β s'obtient comme le précédent ; seulement, comme il ne distille pas avec l'eau, il faut l'extraire du résidu par l'éther, d'où il cristallise en petites lamelles brillantes, fusibles à 136°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Sa solution alcoolique, traitée par l'oxyde de mercure, fournit de petites lamelles d'une combinaison mercurique. La combinaison plombique s'obtient lentement à l'état d'un précipité jaune.

Sur l'acide bromocamphorique, par **M. F. WREDEN** (1).

En chauffant de l'acide camphorique avec du brome à 120°, l'auteur a obtenu l'anhydride de l'acide monobromocamphorique $C^{10}H^{13}BrO^{3}$. Le même acide se forme avec l'anhydride camphorique; d'abord il y a addition de brome, puis séparation d'acide bromhydrique. L'anhydride bromocamphorique cristallise dans l'alcool chaud ; il commence déjà à se sublimer à 60° ; toutefois une partie s'altère. Il est presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther froids. L'ébullition avec l'eau fournit un nouvel acide $C^{10}H^{14}O^{4}$, assez soluble dans l'eau bouillante et cristallisant en aiguilles, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'acide commence à se sublimer à 110°, il fond à 201° pour se solidifier de nouveau à 197°.

Si on le chauffe pendant longtemps à 200° on abaisse son point de fusion. Les sels de plomb et de cuivre sont solubles dans l'eau bouillante et cristallisent par le refroidissement. Le sel de soude forme un sirop, ceux de calcium et de cadmium se dissolvent aisément dans l'eau ; le dernier cristallise en aiguilles par l'addition de l'alcool à sa solution aqueuse.

Sur le sulfate d'amarine, par **M. P. GROTH** (2).

Le sulfate d'amarine est assez soluble dans l'eau et peut être obtenu en cristaux qui possèdent la composition $2[(C^{21}H^{19}Az^{2})^{2}SO^{4}] + 7H^{2}O$.

Ce sel perd son eau de cristallisation de 100 à 110° ; il n'éprouve plus de perte à 150°, mais il devient presque insoluble dans l'eau.

Le sulfate d'amarine forme des cristaux monocliniques : un prisme m avec les modifications h^{1}, e^{x} et p ; clivages p et e^{x}. Pour les déterminations cristallographiques et les propriétés optiques des cristaux, nous renvoyons au mémoire original.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 552. N° 16 (1869).
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLII, p. 122. Octobre 1869.

Note sur l'asparagine, par M. CAMPANI (1).

D'après M. Campani, le permanganate de potasse fournit, en agissant sur l'asparagine, de l'ammoniaque et de l'acide oxalique ou de l'acide carbonique. On observe en même temps des traces d'acide cyanhydrique.

Sur la cytisine, par M. A. HUSEMANN (2).

L'auteur revient sur la description de l'alcaloïde qu'il a découvert avec M. Marmé dans les semences du *Cytisus laburnum* (3).

Pour l'extraire, on fait macérer à plusieurs reprises les graines, grossièrement pulvérisées, pendant 48 heures avec de l'eau froide renfermant un peu d'acide sulfurique; le liquide obtenu par expression est neutralisé presque entièrement avec de la chaux, et précipité par l'acétate de plomb. La liqueur filtrée est débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré, puis neutralisée avec du carbonate de soude et réduite par l'évaporation à un petit volume, précipitée ensuite par une solution de tannin et maintenue neutre ou légèrement alcaline au moyen du carbonate de soude. Le précipité blanc floconneux ainsi obtenu est rapidement lavé, mis en suspension dans l'eau et chauffé au bain-marie avec de la litharge jusqu'à ce qu'un échantillon bouilli avec un peu d'alcool ne donne plus de coloration foncée avec le perchlorure de fer; à ce moment on évapore à siccité et on épuise avec de l'alcool à 85 p. % bouillant.

Il reste un sirop qu'on acidule fortement avec de l'acide nitrique et qu'on fait bouillir avec six à huit fois son volume d'alcool absolu; pendant le refroidissement, une masse résineuse est éliminée et la solution laisse déposer d'abondants cristaux de nitrate de cytisine qui, après des cristallisations répétées dans l'eau bouillante, sont grands, incolores et bien développés.

En traitant ce sel par la litharge et en épuisant par l'alcool, on obtient une masse cristalline rayonnée qui est du nitrate basique. On obtient l'alcaloïde libre en faisant bouillir le nitrate sec et pulvérisé avec une lessive de potasse très-concentrée, jusqu'à ce qu'il se sépare une couche huileuse, épaisse, limpide et presque incolore de cytisine fondue. Après refroidissement, on lave avec un peu d'eau froide et on fond de nouveau avec de la potasse. On abandonne ensuite dans

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 733.
(2) Extrait du *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 677 (1869).
(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 303 (1866).

une atmosphère d'acide carbonique pour carbonater la potasse, on fait dissoudre dans l'alcool absolu et on évapore à consistance sirupeuse. Pendant le refroidissement, la cytisine se prend en une masse cristalline rayonnée d'un blanc éclatant. Sa formule est $C^{20}H^{27}Az^3O$.

Elle n'est pas déliquescente, elle a une saveur à la fois amère et caustique, elle fond à 154°,5 (corrigé) et se sublime en aiguilles ou en feuilles très-déliées, flexibles, atteignant parfois une longueur d'un demi-pouce. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, pour ainsi dire en toutes proportions, et presque insoluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone. Elle chasse même à froid l'ammoniaque de ses sels et ne réduit pas l'oxyde de cuivre.

L'*azotate de cytisine* $C^{20}H^{27}Az^3O,(HAzO^3)^2 + 2H^2O$ est le seul sel cristallisant bien. Il se présente sous forme de prismes transparents épais; il a une saveur plus amère que l'alcaloïde libre, se dissout dans un poids d'eau bouillante inférieur au sien, et cristallise en totalité pendant le refroidissement. Il est plus soluble dans l'alcool faible que dans l'alcool absolu et ne se dissout pas dans l'éther.

Chlorhydrate de cytisine. Très-soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'alcool absolu. Par l'évaporation d'une solution dans le vide, il est resté un sel dont la formule est probablement

$$C^{20}H^{27}Az^3O,4HCl + 3H^2O;$$

par évaporation au bain-marie et dessication ultérieure à 120°, on a eu un sel avec 3HCl.

Ses sulfate, phosphate, formiate, acétate, propionate, butyrate, valérate, oxalate et tartrate sont déliquescents et ne cristallisent point, ou difficilement.

Sel de platine $C^{20}H^{27}Az^3O,2HCl + PtCl^4$; se précipite en flocons jaune orangé qui peu à peu se transforment en une agglomération d'aiguilles microscopiques, lorsqu'on ajoute du chlorure de platine à une solution étendue de chlorhydrate de cytisine. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud et après addition d'acide chlorhydrique; il cristallise d'une solution bouillante en un amas d'aiguilles fines d'un jaune foncé. Il est moins soluble dans l'alcool absolu que dans l'eau, et moins soluble encore dans un mélange d'alcool et d'éther.

Lorsqu'on évapore le liquide dans lequel ce sel s'est précipité après l'addition d'un excès de chlorure de platine, il se dépose des agglomérations sphériques jaune clair de $C^{20}H^{27}Az^3O,4HCl + 2PtCl^4$.

$C^{20}H^{27}Az^3O,2HCl + 2AuCl^3$ se produit lorsqu'on ajoute du chlorure d'or à la solution étendue de sel de cytisine. Le précipité, d'abord flo-

conneux, se transforme bientôt en une agglomération de fines aiguilles.

Les solutions des sels de cytisine ne sont pas précipitées par le bichlorure de mercure, mais il se forme dans la solution de la base aqueuse, même au millième, un précipité blanc de

$$C^{20}H^{27}Az^{3}O + 2HgCl^{2},$$

qui, au bout de quelques jours, se transforme au sein du liquide en des masses sphériques cristallines et dures de la grosseur d'un pois, très-peu solubles dans l'eau bouillante, mais facilement solubles dans les acides chlorhydrique et azotique.

L'iodure double de potassium et de mercure donne dans la solution d'azotate de cytisine, étendu même au sept-millième, un précipité floconneux se transformant en aiguilles. L'iodure de potassium et de cadmium agit de même sans être un réactif aussi sensible.

Le chromate de potasse ne donne pas de précipité. L'iode dissous dans l'iodure de potassium produit, même dans les solutions les plus étendues, un précipité rouge-brun foncé, d'abord amorphe, se transformant plus tard en beaux prismes transparents rouge foncé. L'eau bromée détermine un précipité d'un jaune orangé éclatant, et occasionne même un trouble faible dans une solution faite au quinze-millième. L'eau de chlore ne précipite pas la cytisine. Le phosphomolybdate de soude précipite en jaune la solution fortement acidulée. L'acide tannique donne un précipité bleu floconneux abondant avec la solution neutralisée par le carbonate de soude, mais il précipite moins ou même pas du tout les solutions acides. Une solution alcoolique d'acide picrique détermine dans la dissolution de la base libre ou de son azotate un précipité jaune clair qui, au bout de peu de temps, se transforme en larges feuilles cristallines.

L'acide sulfurique concentré dissout la cytisine en donnant un liquide incolore qui ne se colore pas lorsqu'on le chauffe à 150-200°. De petits morceaux de bichromate de potasse colorent cette solution en jaune, ensuite en brun sale, et enfin en vert; le molybdate de soude n'y produit pas d'altération, une goutte d'iode de azotique colore la solution [illegible] jaune orangé.

L'acide azotique [illegible] donne avec la cytisine [illegible] une coloration jaune [illegible]

[illegible] *laburnum*, [illegible] les graines mûres et [illegible] grosses vertes presque

pas dans les feuilles. On trouve encore la cytisine dans les autres plantes appartenant au même genre. D'après M. Marmé, elle détermine des vomissements. Quelques décigrammes introduits sous la peau d'un grand chien ont déterminé la mort par asphyxie; mais une respiration artificielle établie à temps et continuée pendant une demi-heure à une heure sauve le sujet.

Purification de l'acide urique du guano, par M. WOLCOTT GIBBS (1).

L'acide urique provenant du guano est toujours coloré; pour le purifier, l'auteur le dissout dans la potasse caustique, dont il faut éviter d'employer un trop grand excès; puis il y ajoute du bichromate de potasse (5 pour cent), fait bouillir quelques instants, étend d'eau, agite avec du charbon animal et filtre. L'acide chlorhydrique ajouté à la solution alcaline en sépare de l'acide urique encore jaunâtre; on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce qu'il soit tout à fait blanc et qu'il donne, avec la potasse, une solution incolore.

Sur quelques principes de la truffe (elaphomyces granulatus), par M. H. LUDWIG (2).

Cette truffe ne renferme ni amidon, ni dextrine proprement dite, mais une gomme dextrogyre qui, comme l'arabine, est précipitée par le sous-acétate de plomb et qu'on peut extraire par l'eau bouillante. Elle renferme en outre un composé analogue à l'inuline,

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O,$$

que l'auteur nomme *mykinuline*. La solution aqueuse n'est pas modifiée par l'iode, le chlorure ferrique, le sulfate ferreux, le bichlorure de mercure, le nitrate mercureux, le sous-acétate de plomb, l'eau de baryte. Elle est neutre, empêche la précipitation de l'oxyde de cuivre par les alcalis, sans qu'il y ait production d'oxyde cuivreux. L'acide sulfurique étendu la saccharifie.

Enfin, un traitement à l'eau froide enlève à cette truffe de la mannite et une autre matière sucrée, probablement de la mycose.

(1) *Silliman's American Journal*, t. XLVIII, p. 215.
(2) *Archiv. für Pharmacie* [2], t. CXXXIX, p. 24.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Action du chloral sur l'économie, par M. O. LIEBREICH (1).

On sait que dans l'organisme l'alcool, l'aldéhyde et l'acide acétique s'oxydent complétement pour donner de l'acide carbonique et de l'eau. L'auteur s'est demandé si le chloral se comporterait d'une façon analogue ou s'il donnerait du chloroforme, comme produit intermédiaire, qui exercerait son action sur l'organisme. Il a opéré sur l'hydrate de chloral $CCl^3HO + H^2O$, et il a constaté, sur des animaux et sur des hommes, que cet agent produit d'abord le sommeil, puis l'anesthésie, c'est-à-dire qu'il fournit des effets complétement analogues à ceux du chloroforme.

L'action de ce médicament est très nette et elle ne s'accompagne d'aucun phénomène fâcheux, comme l'effet de la morphine.

Sur l'action physiologique du chloral, par M. DEMARQUAY (2).

L'auteur tend à conclure d'un grand nombre d'expériences sur des lapins que le chloral ne se décompose pas en chloroforme dans l'économie, parce que le chloroforme agit comme anesthésique, tandis que le chloral a une action hypéresthésique des plus marquées. Il termine en disant que le chloral est : 1° l'agent le plus puissant de la résolution musculaire, et 2° le plus rapide de tous les hypnotiques.

Sur l'action toxique de l'acide pyrogallique, par M. J. PERSONNE (3).

L'auteur avait, dans un travail antérieur, émis l'opinion que le phosphore tue par asphyxie, lente ou rapide, suivant la quantité qui est absorbée; dans ses nouvelles recherches, il a constaté que l'acide pyrogallique, corps bien différent du phosphore, mais qui, comme lui, absorbe l'oxygène de l'air avec énergie en présence des alcalis, produit, lorsqu'on l'administre à des chiens, tous les accidents auxquels donne lieu le phosphore et amène la mort dans les mêmes circonstances.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 486.
(2) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 640.
(3) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 749.

Sur la transformation de l'hydrate de chloral en chloroforme dans l'économie animale, par **M. J. PERSONNE** (1).

On a administré à un chien, par voie stomacale, 3 grammes d'hydrate de chloral, dont l'effet s'est manifesté au bout de 10 minutes. 3 autres grammes ont été de nouveau ingérés avant l'anesthésie. L'animal ayant été sacrifié après l'anesthésie complète et la résolution musculaire absolue, le sang extrait de la jugulaire n'a fourni aucune odeur de chloroforme.

On a placé ce sang dans une cornue tubulée, on a fait communiquer le bec de la cornue à l'une des extrémités d'un tube en porcelaine et on a adapté à l'autre extrémité un tube à trois boules renfermant une solution d'azotate d'argent.

Le tube de porcelaine étant porté au rouge et la cornue chauffée au bain-marie à 40 ou 45°, on fait traverser le liquide de la cornue par un courant d'air qui entraîne les vapeurs fournies par le liquide. S'il y a la moindre trace de chloroforme, sa vapeur décomposée dans le tube fournit du chlore qui précipite l'azotate d'argent. Le chloral ne fournit de chlore dans ces circonstances qu'après l'addition d'un alcali qui transforme alors le chloral en chloroforme comme le fait l'alcali du sang. Or, on constate qu'après l'ingestion du chloral il y a un précipité formé.

Les matières contenues dans l'estomac, traitées de la même manière, n'ont pas donné traces de chloroforme tant que la liqueur n'a pas été rendue alcaline, mais alors on a obtenu des quantités considérables de chlorure d'argent. Ces matières renferment donc une grande quantité d'hydrate de chloral, ce qui prouve que son absorption se fait lentement.

L'urine trouvée dans la vessie ne fournit pas traces de chloroforme soit avant, soit après l'addition du carbonate alcalin à ce liquide. Elle ne renferme donc ni chloral, ni chloroforme.

En résumé, l'hydrate de chloral est, à son arrivée dans le sang, dédoublé en acide formique et en chloroforme, lequel est converti ultérieurement en chlorure de sodium et en formiate de soude qui sont les produits de son élimination.

Sur la formation de l'urée dans l'organisme,
par **MM. O. SCHULTZEN** et **M. NENCKI** (2).

Les auteurs, ayant pensé que les acides amidés constituaient en par-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 979.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 566.

tie les termes intermédiaires qui se produisent dans la transformation de l'albumine en urée au sein de l'organisme animal, ont cherché à reconnaître par l'expérience ce que deviendrait quelques-uns de ces corps dans les organes digestifs. Se basant sur le fait que des animaux soumis pendant quelque temps à un régime uniforme sécrètent une quantité d'urée qui ne varie pas sensiblement, les auteurs ont nourri des chiens pesant en moyenne 7 à 9 kilogrammes, avec 150 grammes de pain, 25 grammes de lait et 200 grammes d'eau ; en peu de jours la quantité d'urée s'est abaissée à 4-5 grammes en 24 heures et cet état a pu durer 10 à 12 jours sans inconvénient pour le sujet.

Les variations dans la proportion de l'urée n'ont pas dépassé 0,5 grammes.

En donnant à des chiens, soumis à un tel régime, 15 grammes d'acétamide, pendant deux jours consécutifs, on a observé que cette combinaison traverse l'organisme sans se décomposer et se retrouve intacte dans l'urine.

Le glycocolle et la leucine se comportent différemment; ils se transorment l'un et l'autre en totalité en urée.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Végétation comparée du tabac sous une cloche et à l'air libre, par M. Th. SCHLŒSING (1).

L'analyse montre une première différence bien remarquable, qui est la diminution considérable de la matière minérale dans les feuilles de tabac qui ont végété sous une cloche.

L'analyse des cendres a donné en effet :

	Plante en pot.	Plante à l'air libre.
Taux pour 100 de cendres	13,00	21,80
Acide carbonique	23,00	19,25
Chlore	6,51	10,21
Acide sulfurique	6,14	5,36
Acide phosphorique	3,68	1,89
Potasse	23,40	19,00
Chaux	30,76	31,48
Magnésie	3,65	3,93
Oxyde de fer	0,65	0,99
Sable et silice	4,59	10,76

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 353.

L'auteur ayant constaté la pauvreté en matière minérale du tabac développé en pot, a recherché dans quelle mesure la composition immédiate du tabac est affectée par l'absence de ces matières :

	Plante en pot.	Plante à l'air libre.
Nicotine	1,32 p. %	2,14
Acide oxalique anhydre	0,24	0,66
— citrique	1,91	2,79
— malique	4,68	9,48
— pectique séché à 100°	1,78	4,36
Résines vertes	4,00	5,02
Cellulose	5,36	8,67
Amidon	19,30	1,00
Matières azotées	17,40	18,00

Il est remarquable de voir combien la composition chimique a été profondément altérée, faute de matières minérales, alors que les caractères physiques ne paraissaient nullement modifiés. La production des acides a diminué de moitié au moins, celle des corps neutres (résines, cellulose) a moins été attaquée, la matière azotée n'a pas sensiblement diminué. L'amidon a atteint une proportion tout à fait extraordinaire. L'auteur voit là une conséquence et un développement de ce fait signalé par divers savants : que la matière amylacée est le premier produit de l'assimilation du carbone et de l'eau.

En résumé, dans l'expérience en pot, la transpiration du végétal a été réduite dans une forte proportion, au quart environ; il en est résulté une diminution très-forte dans l'assimilation de la matière minérale et, une portion considérable de l'amidon s'étant trouvée sans emploi, cette matière s'est accumulée dans le végétal.

Sur la répartition de la potasse et de la soude dans les végétaux, par M. Eug. PELIGOT (1).

L'auteur, en présence des observations faites par divers expérimentateurs qui annoncent avoir trouvé du chlorure de sodium dans certaines plantes venues sur le bord de la mer, insiste sur ce point qu'il y a lieu de dégager dans ces analyses le sel accidentellement déposé à la surface de ces végétaux d'avec celui qu'ils empruntent au sol, et il démontre la vérité de cette observation en analysant des tiges de plantes venues sur le bord de la mer sans les laver d'abord, puis après les avoir lavées avec de l'eau distillée froide.

M. Peligot a opéré sur des plantes provenant de terrains récemment conquis sur la mer dans la baie de Bourgneuf en Vendée. Ces

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1269.

végétaux, soumis à l'incinération, contiennent tous du sel en grande quantité. Il paraît se trouver à la surface; l'eau froide suffit en effet pour en séparer une partie, mais il ne paraît pas possible, en raison de la perméabilité des tissus dans les plantes coupées, de l'enlever en totalité. En évaporant les eaux de lavage, on obtient un résidu alcalin qui, selon la nature de la plante, contient le chlorure de sodium dans une proportion qui varie entre 50 et 85 p. $^0/_0$ du poids du résidu calciné. Il convient donc, dans les recherches de ce genre, de tenir compte de la position géographique des terrains aussi bien que de leur nature chimique.

L'auteur s'est ensuite proposé de rechercher si certaines plantes qui, en dehors des causes *extérieures* signalées plus haut, ne contiennent pas de soude quand elles sont cultivées loin de la mer, acquièrent la faculté d'en emprunter au sol des polders dans lequel elles ont végété, et il a opéré sur les tubercules de pomme de terre parce qu'étant à l'abri du contact de l'air salé, ils ne peuvent emprunter qu'au sol les éléments minéraux qu'ils contiennent.

On a soumis au traitement par l'eau de baryte la liqueur provenant des cendres fournies par 1 kilogramme de pommes de terre non lavées. Ces cendres renfermant 92 p. $^0/_0$ de sels solubles, on en a séparé la plus grande partie de la potasse sous forme d'azotate, puis on a traité l'eau mère par l'acide sulfurique et on a fortement calciné le résidu. C'était du sulfate de potasse entièrement exempt du sulfate de soude.

L'auteur n'a pas trouvé davantage de soude dans de la graine de colza venu loin de la mer.

En résumé : 1° Diverses plantes empruntent la soude au sol par leurs radicelles, elle fait partie des matières minérales que fournit leur incinération. Beaucoup d'autres n'en renferment pas.

2° Dans certains végétaux marins, la soude existe sous forme d'eau salée dans les sucs séveux qui remplissent les tissus.

3° Pour toutes les plantes qui végètent dans une atmosphère salée, le chlorure de sodium se rencontre et se concentre à la surface de ces plantes, et sa présence dans leurs cendres n'implique en aucun façon qu'il ait été utile à leur développement.

De l'influence de la lumière artificielle sur la réduction de l'acide carbonique par les plantes, par **M. Ed. PRILLIEUX** (1).

L'auteur a opéré sur des rameaux d'*Elodea canadensis* coupés et plongés dans de l'eau chargée d'acide carbonique, qu'il a soumis compa-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 108.

ratively à la lumière solaire, à la lumière d'une puissante machine magnéto-électrique, à la lumière Drummond et à la lumière du gaz de l'éclairage ordinaire.

L'expérience est facile à faire et assez comparable parce que les bulles se dégagent toutes par la partie coupée; voici le nombre moyen de bulles dégagées par minute.

	1.	2.	3.	4.
A la lumière solaire	22,6	28,75	20,6	21,0
— électrique	11,8	6,6	11,8	8,9

Sous l'influence de la lumière Drummond les bulles se dégagent à 40 ou 50 secondes d'intervalle. Avec le gaz de l'éclairage les bulles se dégagent très-lentement à $2^m,20^s$ environ d'intervalle. Reste à savoir si les bulles sont bien comparables en volume.

Quoi qu'il en soit, ces diverses sortes de lumières agissent sur la chlorophylle comme la lumière solaire, quoique avec une moins grande énergie, et lui donnent de même le pouvoir de décomposer l'acide carbonique et de produire de l'oxygène.

De la disparition des acides du raisin et de leur transformation probable en sucre, par M. A. PETIT (1).

Quand les grains de raisin sont verts, ils pèsent de 1 gr. à $1^{gr},50$, et ils donnent par litre de jus 36 à 37 gr. d'acide libre, exprimé en acide tartrique.

Au moment où les grains sont mûrs, ils pèsent 2 ou 3 gr. au maximum et la quantité d'acide libre, qui devrait être de 12 à 18 gr., est de 5 à 6 gr.

On ne peut attribuer cette différence à une diminution dans la matière solide, car le résidu est plus fort dans les raisins mûrs que dans les raisins verts.

D'autre part, il y a moins de base dans le raisin mûr que dans le raisin vert. Donc cette diminution dans l'acidité ne tient pas à ce que les acides sont en partie saturés par les bases.

L'auteur pense que la production de l'acide ne s'arrête pas subitement et qu'elle continue pendant la formation du sucre; que l'acide tartrique, formé aux dépens de la cellulose, est changé en acide malique par une matière réductrice, et que cet acide malique est ensuite transformé en sucre.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 760.

Sur l'influence qu'exercent divers rayons lumineux sur la décomposition de l'acide carbonique et l'évaporation de l'eau par les feuilles, par M. P. P. DEHÉBAIN (1).

La nature de la lumière, à égale intensité, exerce, contrairement à ce que l'on a récemment annoncé, une influence considérable sur ce double phénomène. Ainsi, en opérant sur des plantes submergées, l'auteur a vu que sous l'influence de la lumière jaune, le *Potamogeton crispus* émettait 26cc,2 de gaz, tandis que sous l'influence des rayons bleus d'égale intensité, la plante n'en dégageait que 5cc,8 pendant le même temps.

En résumé :

1° Tous les rayons lumineux ne sont pas également efficaces pour déterminer la décomposition de l'acide carbonique.

2° Même à intensité égale, les rayons jaunes et rouges agissent plus favorablement que les rayons bleus ou violets.

3° L'accord qu'on avait constaté entre la décomposition et l'évaporation, se maintient dans les nouvelles circonstances où l'auteur s'est placé.

Sur la cause qui fait vieillir les vins, par M. A. BÉCHAMP (2).

L'auteur résume son travail par ces mots : le vieillissement des vins et leurs altérations sont le résultat d'actes physiologiques du même ordre. Tout le secret de l'art de faire vieillir les vins et de les empêcher de se gâter, consiste à favoriser la production des organismes bienfaisants. L'application d'un certain degré de chaleur, d'après M. de Vergnette-Lamotte et M. Pasteur, paraît être un des moyens à conseiller; l'autre consisterait à opérer, par la fermentation, la destruction la plus complète du sucre, les vins qui tournent étant surtout ceux qui peuvent fournir cette substance comme aliment aux ferments.

De l'amélioration des vins par l'électricité,
par **M. SCOUTETTEN (3).**

Les vins durs et à peine buvables sont transformés par le courant électrique en vins moelleux et très-agréables; tous sont sensiblement améliorés.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 929.
(2) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 893.
(3) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1121.

Un vin rouge de Moselle, de médiocre qualité, a été changé en un vin qui avait le goût d'*excellent rancio*. Les fils conducteurs doivent être terminés par un fil de platine auquel est suspendue une électrode de même métal. Ces deux électrodes plongent dans le vase contenant le vin.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Recherches sur la soie Jama-May, par **M. BOLLEY** (1).

La soie de Jama-may est celle provenant du Bombyx du chêne de la Chine.

Les difficultés qu'elle présente à la teinture ont engagé l'auteur à en faire l'étude.

La structure et les dimensions des fils diffèrent. Le fil du Bombyx du chêne est plus rude et plus irrégulier que celui du Bombyx mou. La soie Jama-may contient plus de cendres que la soie d'Italie. La gélatine ou matière gommeuse et la fibroïne ont la même composition chimique dans les deux soies.

La matière colorante de la soie Jama-may, extraite par l'alcool, est verte; l'éther en sépare deux produits, l'un soluble et bleu verdâtre, l'autre insoluble et jaune.

La soie Jama-may se teint moins bien que la soie ordinaire. Les mordants au sel de fer s'y fixent mal.

Les différences sont surtout dues, paraît-il, à la diversité de structure.

Sur la peau et sur le tannage, par **M. MUNTZ** (2).

La peau fraîche contient de 2/3 à 3/4 de son poids d'eau; séchée à 110°, elle est extrêmement avide d'eau.

On y a trouvé :

Tissu cellulaire non attaqué par l'eau bouillante	3,080
Matières grasses	1.058
— minérales	0,467
— transformables en gélatine	95,395
	100,000

(1) *Moniteur scientifique*, t. XII, p. 74.
(2) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1309.

Le tissu cellulaire est soluble dans le réactif de Schweitzer.

Pendant le gonflement, la peau fixe une substance plus hydrogénée et moins oxygénée que le tannin; elle perd une proportion notable de matières grasses.

Pendant le tannage, une certaine quantité de peau est décomposée, son azote se retrouve à l'état de sels ammoniacaux.

La peau fixe des matières minérales et un poids à peu près égal au sien de matière ayant la même composition que celle qui est fixée dans la jusée. Ce qui se fixe sur la peau n'est pas du tannin, mais une matière qui en dérive et qui en diffère en ce qu'elle contient moins d'oxygène et plus d'hydrogène.

Le précipité que forme le tannin avec la gélatine est très-différent du cuir par sa composition.

Dans la jusée, la peau perd la majeure partie de sa matière minérale, et pendant le tannage elle reprend de la silice soluble dans les acides, de la chaux et une quantité d'acide phosphorique et d'alcalis beaucoup plus considérable que celle qu'elle avait perdue.

Dans les fosses, le tannin se décompose en partie avant d'avoir pu être absorbé; il se forme des acides lactique, acétique, gallique, formique, carbonique, et probablement une petite quantité d'acide propionique.

Albolithe (nouveau ciment) (1).

Sous le nom d'albolithe, M. Niemann, à Breslau, fabrique un nouveau ciment, dont l'élément essentiel est la magnésie.

Le carbonate de magnésie naturel de Frankenstein (magnésite) est réduit en morceaux de la grosseur du poing, et calciné dans des cornues à gaz. Sa masse est pulvérisée, tamisée et mélangée avec des proportions convenables de silice amorphe (2). Cette poudre peut se travailler comme le gypse, mais ne peut lutter avec lui. Avec une solution de chlorure de magnésium elle fournit une masse très-dure.

Modification de l'étain par le froid, par M. FRITZSCHE (3).

M. Fritzsche a étudié la modification de structure de l'étain de Banca, sous l'influence du froid.

(1) Le procédé décrit par M. Niemann est presque identiquement celui publié depuis quelques années déjà par M. Sorel, en France.
(*Note du Traducteur.*)

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCV, p. 92.

(3) *Naturforscher*, 1869, n° 47.

Des morceaux d'étain de Banca ont été soumis dans un bain d'alcool à une température de — 35°. Ils ont éprouvé les mêmes changements de structure que ceux observés pendant l'hiver rigoureux de 1868. Il commence par se former des excroissances superficielles d'une couleur gris d'acier; chacune de ces proéminences constitue un centre de cristallisation d'où partent des aiguilles. La chaleur fait disparaître la nuance grise.

Emploi de la naphtaline pour la production des matières colorantes, par M. BALLO (1).

Jusqu'à présent, la naphtaline n'a fourni comme matière colorantes utilisables que le jaune de Martius (binithronaphtol) et le rouge de naphtaline de Schiendl.

L'auteur a fait réagir la bromonaphtaline $C^{10}H^{7}Br$ sur la fuchsine. On obtient, en chauffant le mélange, un violet, dont les solutions alcooliques sont tellement foncées, qu'elles paraissent opaques. Séché, le produit possède l'éclat métallique et la couleur verte des cantharidés. Son pouvoir colorant ne le cède pas à celui du jaune d'aniline.

L'acide chlorhydrique fait passer au bleu la couleur de la solution alcoolique; en augmentant la dose d'acide, on fait tourner la couleur au vert.

La potasse brunit la liqueur et l'eau précipite la base.

La fuchsine et la naphtylamine chauffées, ensemble, donnent une couleur bleue analogue.

Mesure du pouvoir agglutinatif de la houille, par M. le Dr E. RICHTER (2).

En évaluant le pouvoir agglutinatif des diverses variétés de houille par l'apparence du coke qu'elles sont susceptibles de donner, on peut être amené à commettre des erreurs; car l'état physique du coke peut varier avec la rapidité plus ou moins grande de la calcination. L'auteur, pour éviter cette cause de fausse interprétation et pour rendre comparables les expériences faites par diverses personnes, se fonde sur ce principe, que le pouvoir agglutinatif d'une houille diminue avec la dose d'un corps infusible quelconque avec lequel elle se réunit, par la carbonisation, en une masse d'une consistance déterminée. 1 gramme du charbon à essayer, réduit en poudre fine et séché à l'air, est mélangé avec du quartz finement porphyrisé.

(3) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCV, p. 82.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCV, p. 71.

Le mélange est introduit dans un creuset de platine de 3 centimètres de haut et très-large; on ferme le creuset avec son couvercle et on le soumet à la flamme d'un bec Bunsen simple (longueur de la flamme 18 centim.). On chauffe tant qu'il se dégage des produits volatils. La masse cuite est sortie du creuset, placée sur une plaque de fonte. On y superpose un poids de 500 grammes; suivant que la masse est écrasée ou non, on modifie les proportions de quartz jusqu'à ce qu'on arrive à la limite d'écrasement.

Une houille très-collante exige environ 1 gram. 28 de quartz pour arriver à cette limite. Les houilles moins collantes n'en demandent que 0,8.

Ainsi, le poids du quartz, supporté par une houille (1 gr.), pour fournir un coke capable de résister à 500 gram. de pression, peut servir de mesure à son pouvoir agglutinatif.

Sur la quantité de soufre contenue dans la fonte, par M. le Dr RICHTER (1).

Une analyse de scorie de haut fourneau ayant démontré à l'auteur la présence d'une assez forte proportion de sulfure de calcium (5,90 p. 100 = 2,62 p. 100 de soufre), l'auteur a examiné la fonte correspondante.

Il a trouvé :

Fer	93,631
Carbone	4,021
Manganèse	0.791
Silicium	0,961
Phosphore	0,246
Soufre	0,079
	99,729

Ce résultat démontre qu'en employant un laitier suffisamment basique, on peut arriver à des fontes peu sulfurées, même avec des minerais riches en soufre.

Alizarine artificielle, par M. BOLLEY (2).

Le procédé breveté en premier par MM. Graebe et Liebermann pour la production de l'alizarine artificielle, conduit à un prix de revient trop élevé pour être industriel.

MM. Graebe et Liebermann paraissent s'être entendus avec une fabrique de Mannheim pour l'exploitation d'un nouveau procédé de

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCV, p. 73.
(2) *Schweig. Polyt. Zeitsch.*, t. XIX, p. 145 (1869).

fabrication de ce produit, d'après une méthode tenue secrète et qui, disent-ils, promet des résultats prochains.

D'un autre côté, MM. Bronner et Gutzkow ont pris en France un brevet à la date du 29 mai 1869. Ils emploient l'asphalte pour la fabrication de l'anthracène, en soumettant les déchets de trottoirs à l'action de la vapeur surchauffée. Le produit distillé est rectifié et sublimé. L'oxanthracène s'obtient en chauffant l'anthracène avec le double de son poids d'acide azotique de densité = 1,3 à 1,5.

L'anthraquinone étant dissous à chaud dans l'acide sulfurique, on ajoute de l'azotate mercureux.

Le nouveau produit est dissous dans les alcalis, filtré et précipité par les acides; ce serait un mélange d'alizarine et de purpurine. Ce procédé serait exploité chez M. Petersen, à Francfort.

Enfin, MM. Meister, Lucius et Cᵉ, à Hœchst, près Francfort, ont livré au commerce un produit qui renfermait de l'alizarine artificielle.

Il se présente sous forme d'une pâte liquide brune, contenant 6 p. 100 de matière sèche. Celle-ci, soumise à l'action de la chaleur, fournit un sublimé cristallin, rouge brique, et un résidu minéral riche en fer.

Les cristaux sublimés sont solubles dans la soude avec une coloration bleu violacé.

Le liquide donne avec le chlorure de baryum un précipité bleu violacé.

Avec l'ammoniaque et l'alun, les cristaux se comportent, à peu de chose près, comme l'alizarine; ils contiendraient peu de purpurine.

L'analyse élémentaire a fourni des nombres intermédiaires entre ceux que donne l'alizarine et ceux de la purpurine.

Les premiers cristaux sont de l'alizarine presque pure.

Le pouvoir colorant de l'alizarine artificielle de Meister et Lucius, séchée, est égal à 1 $^1/_2$ fois celui de l'alizarine verte de M. E. Kopp. La teinture se fait rapidement, mais les blancs sont salis. Le rouge avivé est très-beau et vif. Le violet avivé passe au gris.

Action du noir animal sur les mélanges salins, par MM. D. CUNZE et REICHARDT (1).

Les auteurs ont étudié particulièrement l'action absorbante du noir animal sur les sels isolés ou mélangés qui peuvent se rencontrer dans les jus sucrés. Les essais furent faits en abandonnant pendant plusieurs

(1) *Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie*, 1869, p. 772.

jours la solution saline, de concentration connue, avec du charbon animal, à raison de 1 gramme de charbon par centimètre cube de liquide, et déterminant ensuite la quantité de sel restée en dissolution, en faisant une correction relative à la quantité de sel que l'eau a pu extraire du charbon animal, quantité déterminée d'avance.

Chlorure de calcium. Solution renfermant 0,91 p. % de sel : absorption = 25,9 p. % de la quantité de sel dissoute.

Chlorure de sodium à 0,905 p. % : absorption = 15,5 p. %.

Succinate de chaux à 0,73 p. % : absorption = 79,1 %.

Citrate de chaux. Presque entièrement absorbé.

Succinate de soude à 1,042 p. % : absorption = 31,5 p. %.

Citrate de soude à 2,122 p. % : absorption = 34,9 p. %.

Mélange de succinate de soude et de chlorure de calcium. Le chlore et le sodium restent presque entièrement en solution et le charbon n'absorbe presque que de l'acide succinique et de la chaux.

Mélange de citrate de soude et de chlorure de calcium. Le charbon absorbe les 97,8 centièmes de l'acide citrique à l'état de sel de chaux.

Métapectate de chaux. Solution renfermant 0,296 p. % de chaux à l'état de métapectate : absorption = 30,4 p. %.

Métapectate de soude à 0,306 de soude p. % : absorption = 15,3 p. %.

Mélange de métapectate de soude et de chlorure de calcium. Presque toute la chaux est absorbée à l'état de métapectate, tandis qu'il reste du chlorure de sodium en dissolution.

Le *chlorure de baryum* est presque entièrement absorbé par le charbon. Un mélange de succinate de chaux et de chlorure de baryum cède au charbon tout son baryum à l'état de succinate, avec l'excès de succinate de chaux; le chlorure de calcium formé reste presque entièrement en solution. Ainsi les sels de baryte sont encore plus facilement absorbés que les sels de chaux.

Les *sels de magnésium* ne sont que peu absorbés.

Il résulte de ces faits que les sels organiques de chaux, et mieux encore ceux de baryte, sont facilement absorbés par le charbon animal C'est ce qui explique l'importance de l'emploi de la chaux dans les fabriques de sucre. La baryte serait encore plus efficace, mais l'action toxique de ses composés met obstacle à son emploi.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la trichlorhydrine et ses isomères, par **M. BERTHELOT.**

1. Entre les problèmes d'isomérie, si nombreux en chimie organique, il n'en est guère de plus intéressants que ceux qui concernent la trichlorhydrine. Ce composé, formé de carbone, d'hydrogène et de chlore, a été préparé au moyen de la glycérine, par la réaction méthodique de l'acide chlorhydrique (1) :

I. $C^6H^8O^6 + 3HCl - 3H^2O^2 = C^6H^5Cl^3$.

Mais la même composition et la même formule appartiennent à des corps obtenus par des voies bien différentes, tels que :

II. L'action du chlore sur le chlorure de propylène (2);

III. Sur le propylène chloré dérivé de l'acétone (3);

IV. Sur l'éther allyliodhydrique (4);

V. Sur l'éther isopropyliodhydrique (5);

VI. Sur l'hydrure de propylène (6);

VII. Celle du perchlorure de phosphore sur l'acroléine (7), etc. Quelle qu'en soit l'origine, le composé $C^6H^5Cl^3$ a été déclaré identique avec la trichlorhydrine (8).

Cette identité entre des substances d'origine si diverse, semble ouvrir des voies multipliées pour la synthèse totale de la glycérine; elle serait en outre d'une extrême importance pour les théories relatives à la constitution des corps qui renferment six équivalents de carbone.

Telles sont les raisons qui m'ont engagé à reprendre l'étude com-

(1) Berthelot et de Luca, *Annales de chimie*, (2) t. LII, p. 437.
(2) Cahours, C. R., t. XXXI, p. 292.
(3) Linnemann, *Ann. der Chemie*, t. CXXXIX, p. 17.
(4) Oppenheim, *même recueil*, t. CXXXIII, p. 383.
(5) Linnemann, *même recueil*, t. CXXXVI, p. 48.
(6) Schorlemmer, *même recueil*, t. CLII, p. 159.
(7) Geuther, *Supplementband zu Gmelin's Handbuch, etc.*, p. 713.
(8) Voir le *Supplementband, etc.*, p. 713, et les Mémoires de Linnemann, Schorlemmer, etc.

parée de la trichlorhydrine et des corps identiques ou isomères avec elle, en m'attachant spécialement aux corps qui peuvent être préparés sans prendre la glycérine comme point de départ.

2. J'ai d'abord cherché à reproduire la glycérine au moyen de la trichlorhydrine, conformément à ce principe général de méthode, d'après lequel la constitution d'un corps n'est réellement établie que par la concordance des épreuves analytiques et des épreuves synthétiques.

Comme il arrive d'ordinaire pour les éthers chlorhydriques, cette reproduction est plus difficile pour la trichlorhydrine que pour les triacétine, tributyrine, tristéarine, etc.

Les alcalis proprements dits n'y réussissent guère, et l'oxyde d'argent humide fournit des résultats peu réguliers. Dans mes anciennes expériences, j'avais réussi à régénérer par cet agent, à 100 degrés, une certaine quantité, faible à la vérité, de glycérine. MM. Geuther et Linnemann ayant été moins heureux, j'ai répété mes essais. Mais, soit à cause d'une cohésion plus grande de l'oxyde d'argent, soit pour tout autre motif, je n'ai obtenu, cette fois, qu'une trace de glycérine. Le mélange de sulfate d'argent et d'acide sulfurique concentré, si efficace avec l'éther méthylchlorhydrique et le bromure d'éthylène, attaque peu à peu la trichlorhydrine à 100 degrés; mais, outre le chlorure d'argent, il se forme de l'acide sulfureux et des produits noirs. A une température plus basse, l'attaque a lieu plus lentement et sans carbonisation : il se sublime de longues aiguilles chlorées, mais on n'observe ni glycérine, ni acide glycéri-sulfurique. Le stéarate de baryte sec et l'acétate de soude sec, à 200 degrés, n'ont pas mieux réussi. L'eau de baryte, à 150 degrés, fournit de la glycérine, mais mélangée avec des sels difficiles à séparer.

Tandis que je poursuivais ces essais pénibles et peu fructueux, j'ai pensé que les actions secondaires qui venaient les compliquer pourraient être évitées en opérant la saponification de la trichlorhydrine, par l'agent qui décompose les éthers de la façon la plus simple, je veux dire par l'eau pure. En effet, il suffit de chauffer la trichlorhydrine pure, avec 20 fois son poids d'eau, vers 160°, pendant 25 à 30 heures, dans un tube scellé à la lampe, pour reproduire une proportion considérable de glycérine.

J'ai répété six fois l'expérience.

A 100° l'attaque est nulle ou sensiblement. Même à 160° quelques heures de contact ne fournissent qu'un résultat insignifiant.

Du reste, la trichlorhydrine ne se dissout jamais en totalité dans

l'eau, une portion plus ou moins notable se changeant en chlorhydrines polyglycériques, qui demeurent au fond des tubes, sous l'apparence d'une huile brune et pesante. C'est la formation de ces composés condensés, jointe à la tendance des composés chlorés à se transformer en acides par la substitution de l'oxygène au chlore, qui rendent si difficile la régénération de la glycérine au moyen de la trichlorhydrine.

Voici comment j'ai isolé la glycérine :

Après réaction, on décante la liqueur aqueuse, on filtre, on évapore au bain-marie, on lave le résidu sirupeux avec un peu d'éther, pour séparer quelque trace de polyglycérides; on rejette l'éther, on délaye le sirop dans l'alcool absolu; on évapore de nouveau, on reprend par l'eau et par l'oxyde d'argent. Après digestion à froid, on filtre, on traite par l'hydrogène sulfuré, on filtre, on évapore à moitié, on sépare par le filtre un peu de sulfure d'argent qui s'est séparé de nouveau; on évapore au bain-marie jusqu'à consistance de sirop ; on reprend une dernière fois par l'alcool absolu, et l'on évapore. Le résidu est de la glycérine pure avec tous ses caractères.

3. Une fois maître de ce procédé, je l'ai appliqué à l'étude des corps isomères de la trychlorhydrine. Mais rappelons d'abord quelques propriétés de la trichlorhydrine, destinées à servir de termes de comparaison.

Cette substance bout à 155°; la potasse la change en épidichlorhydrine, $C^6H^4Cl^2$, liquide, bouillant à 101° (1), et transformable en chlorure, $C^6H^4Cl^4$, également liquide et bouillant à 164° (2).

4. J'ai préparé d'abord le dérivé de l'acétone. Le perchlorure de phosphore et l'acétone ont fourni un chlorure C^6H^5Cl, conformément aux indications de M. Friedel (3); j'ai isolé ce composé et je l'ai traité par le chlore, en le maintenant à 0°. Malgré toutes les précautions, il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique.

Le corps obtenu, et séparé par trois séries de distillations fractionnées, s'est résolu à peu près entièrement en deux liquides, l'un trichloré, $C^6H^5Cl^3$, qui bout entre 140 et 145°; l'autre $C^6H^4Cl^4$ (4), qui bout entre 161 et 166°. Ni l'un ni l'autre de ces corps, traités séparément par l'eau à 160°, n'a fourni la moindre trace de glycérine.

Je n'en ai pas obtenu davantage avec le bromure $C^6H^5ClBr^2$, liquide

(1) Reboul, *Ann. de chimie*, (3) t. LX, p. 37.
(2) Pfeffer et Fittig, *Ann. des Chemie*, t. CXXXV, p. 357.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. XVI, p. 343.
(4) M. Linnemann a trouvé dans ce même liquide; Cl = 78 6.

bouillant à 170°, comme M. Friedel l'indique (la dibromhydrochlorhydrine, dérivé glycérique isomère, bout à 202°).

Ainsi les dérivés chlorés de l'acétone ne sont pas identiques avec ceux de la glycérine. Je pense qu'ils ne le sont pas davantage avec ceux du propylène; en effet :

{ Le chlorure de propylène bout à 104° (Cahours).
{ L'acétone dichlorhydrique à 70° (Friedel).

{ Le chlorure de propylène chloré, $C^6H^5Cl^3$, bout à 170°.
{ Le chlorure d'acétone monochlorhydrique, vers 140°.

{ Le chlorure de propylène bichloré, $C^6H^4Cl^4$, bout vers 195-200°.
{ Le chlorure d'acétone chlorhydrique chloré, vers 165°.

On voit qu'il existe en moyenne 30 à 35° de différence entre les points d'ébullition des termes de ces deux séries. Les deux corps C^6H^5Cl ont des points d'ébullition beaucoup plus voisins, rapprochement qui s'observe aussi, d'après les nombres des auteurs, entre les divers corps $C^6H^4Cl^2$ et $C^6H^4Cl^2Br^2$.

5. Venons aux dérivés de l'éther isopropyliodhydrique. J'ai préparé l'alcool isopropylique au moyen de l'acétone; je l'ai traité par l'acide iodhydrique, et j'ai fait réagir à froid le chlore sur l'éther iodhydrique. J'ai obtenu ainsi l'éther isopropylchlorhydrique, C^6H^7Cl. J'ai introduit cette substance dans des flacons remplis de chlore gazeux, dont la proportion était calculée d'avance; après deux réactions successives, j'ai purifié les produits par la potasse et je les ai distillés. J'ai obtenu ainsi deux produits principaux, savoir : un corps trichloré, $C^6H^5Cl^3$, bouillant entre 150 et 160°, et un produit solide, $C^6H^4Cl^4$, bouillant entre 180 et 190°, fusible vers 145°, d'une densité voisine de 1,55, cristallisé en aiguilles d'apparence camphrée. Le résidu ($C^6H^3Cl^5$?) était liquide.

Le corps trichloré, traité par l'eau à 170°, n'a pas fourni trace de glycérine. Ce n'était donc pas de la trichlorhydrine, mais un corps isomère avec elle.

Le composé $C^6H^4Cl^4$ était également isomère avec les chlorures de l'épidichlorhydrine (liquide, 164°), de l'acétone chlorhydrique chloré (liquide, 165°) et du propylène bichloré (liquide, 195-200°); ainsi qu'avec l'hydrure de propylène tétrachloré, corps cristallisable qui bout vers 200-205° (Schorlemmer), et probablement aussi avec le tétrachlorure d'allylène, encore inconnu.

6. Enfin j'ai étudié les dérivés de l'hydrure de propylène. Après avoir préparé cet hydrure au moyen de l'éther cyanhydrique, C^6H^5Az (1), et de l'acide iodhydrique à 280°, je l'ai attaqué par le

(1) Préparé au moyen de l'éther éthyliodhydrique et du cyanure de potassium.

chlore, en suivant les prescriptions de M. Schorlemmer. J'ai obtenu en effet deux composés chlorés, l'un $C^6H^6Cl^2$, bouillant vers 100°, l'autre $C^6H^5Cl^3$, vers 150-160°. Le premier a été chloruré de nouveau, et j'ai traité séparément par l'eau à 160° le produit de cette nouvelle chloruration ainsi que le composé $C^6H^5Cl^3$ préparé d'abord. Je n'ai pas davantage obtenu de glycérine en proportion sensible; cependant je dois faire ici une réserve, n'ayant pas opéré sur de grandes quantités de matière.

Il résulte de ces faits que la trichlorhydrine n'a pas été reproduite jusqu'ici avec des substances ne tirant pas leur origine de la glycérine. Il en résulte encore qu'il existe au moins cinq séries de corps chlorés isomériques, savoir :

1° Les dérivés de l'hydrure de propylène, C^6H^8, lesquels comprennent probablement ceux de l'éther propylchlorhydrique normal;

2° Les dérivés du chlorhydrate de propylène, $C^6H^6.HCl$, ou éther isopropylchlorhydrique ;

3° Les dérivés du chlorure de propylène normal, $C^6H^6Cl^2$, correspondant au chlorure d'éthylène, et au propylglycol diatomique;

4° Les dérivés de l'isochlorure de propylène, ou acétone dichlorhydrique ;

5° Les dérivés de la trichlorhydrine, $C^6H^5Cl^3$, correspondant à la glycérine, c'est-à-dire à l'alcool triatomique normal.

Pour compléter cette revue, il conviendrait de comparer encore :

6° et 7° Les deux séries des deux allylènes monochlorhydrique et dichlorhydrique, $C^6H^4.HCl$, engendrant $C^6H^4HCl.Cl^2$ par addition, et $C^6H^4.2HCl$, engendrant $C^6H^2Cl^2.2HCl$ par substitution;

8° et 9° Les deux séries des deux chlorures d'allylène, $C^6H^4Cl^2$, engendrant $C^6H^4Cl^2.HCl$ par addition, etc.;

10° La série du trichlorhydrate (inconnu) $C^6H^2.3HCl$;

11° La série des dérivés de l'alcool allylique, par addition de chlore et substitution chlorhydrique, $C^6H^4(HCl)Cl^2$.

L'isomérie des deux tribromhydrines se rattache en effet à cette série.

12° La série des dérivés de l'acétone par substitution chlorhydrique et chlorée. En effet, MM. Fittig et Borsche ont décrit un acétone dichlorhydrique dichloré $C^6H^4Cl^4$, bouillant à 153° et, par conséquent, distinct de tous les composés $C^6H^4Cl^4$ cités précédemment. De même, l'acétone chloré $C^6H^5ClO^2$ peut engendrer un décrit dichlorhydrique spécial $C^6H^5Cl^3$.

13° et 14° Les deux séries des acroléines monochlorhydrique et di-

chlorhydrique : C^6H^2Cl engendrant par addition $C^6H^3Cl.2HCl$ et $C^6H^4Cl^2$ engendrant par addition $C^6H^4Cl^2.HCl$.

Ce qui rend fort probable l'isomérie du dernier dérivé, c'est que l'acrol dichlorhydrique $C^6H^4Cl^2$, préparé par MM. Hubner et Geuther, bout à 84° et qu'il est distinct de tous les composés $C^6H^4Cl^2$ signalés précédemment, lesquels bouillent aux environs de 100°.

15° et 16°. Les deux séries monochlorhydrique et dichlorhydrique de l'oxyde de l'allylène, $C^6H^4O^2$, composé résultant de l'oxydation directe de l'allylène.

17° La série du trichlorure acide, $C^6H^5Cl^3$, dérivé de l'acide propionique

$$C^6H^6O^4 + 3HCl - 2H^2O^2 = C^6H^5Cl^3$$

etc., etc.

Je ne veux pas affirmer que toutes les isoméries énumérées ici existent réellement, mais elles sont possibles; car on peut citer pour chacune d'elles des exemples d'isoméries résultant de réactions analogues.

L'énumération de ces isoméries a été faite ici *a posteriori*, en envisageant les principaux composés qui renferment 6 équivalents de carbone et leurs dérivés réguliers. Cette manière de procéder est la plus commode pour donner la liste des métaméries et pour chercher à les réaliser par expérience ; car la différence des corps générateurs entraîne souvent la métamérie de leurs dérivés les plus prochains.

Mais on peut aussi se proposer d'énumérer toutes les isoméries possibles, je veux dire celles qui résultent de la métamérie : car il existe d'autres isoméries inaccessibles à ce genre de considérations. Je me propose, dans l'une des notes suivantes, de dresser le tableau théorique de toutes les métaméries de la trichlorhydrine.

Note sur les tribromhydrines, par **M. BERTHELOT**.

Une isomérie de même nature que les précédentes distingue la tribromhydrine, préparée par M. de Luca et par moi au moyen de la glycérine, de l'isotribromhydrine obtenue au moyen de l'éther allyliodhydrique. Mais il ne faut pas oublier que toutes ces métaméries sont délicates, et disparaissent parfois sous l'influence de légers changements dans les conditions des expériences. C'est ce que montrent mes anciennes expériences sur les chlorhydrates de térébenthène ; celle de MM. Beilstein et Limpricht sur les toluènes chlorés, et de MM. Lauth et Grimaux sur les toluènes bromés, ainsi que les découvertes récentes de M. Reboul relatives à l'action de l'acide bromhydrique sur les carbures bromés.

Cependant M. Henry, dans une note récemment publiée, a cru devoir nier l'existence de deux tribromhydrines. Sans connaître les raisons théoriques qui guident M. Henry et qui pourraient bien être analogues à celles qui avaient conduit à affirmer l'identité des divers composés $C^6H^5Cl^3$, je maintiens l'exactitude de notre propre expérience. Nous avons fait nous-mêmes et publié l'analyse complète de la tribromhydrine bouillant vers 180°; c'est un corps peu stable que l'eau altère déjà ; il ne saurait être confondu avec l'isotribromhydrine, beaucoup plus stable et qui bout seulement vers 218°. Si M. Henry n'a pas observé notre tribromhydrine, c'est qu'elle ne se produit pas ou qu'elle est détruite dans les conditions où il a opéré. En effet le liquide qu'il a rectifié commençait à bouillir seulement vers 200 210°, c'est-à-dire qu'il ne renfermait aucune portion volatile à 180°, température à laquelle passait notre produit principal. Vers 218°, l'auteur obtient un composé exempt d'oxygène; tandis que vers 210° nous avons obtenu seulement des produits oxygénés (combinaison ou dissolution d'acide bromhydrique et de dibromhydrine?). Cette diversité entre des faits dont la constatation est trop facile pour donner lieu à quelque méprise suffit pour établir qu'il n'a pas opéré sur les mêmes produits que nous.

Sur la réaction entre l'oxychlorure de carbone et la benzine,
par **M. BERTHELOT** (1).

Ayant lu dans un journal allemand que M. Graebe avait réussi à faire agir l'oxychlorure de carbone sur l'anthracène, de façon à obtenir un dérivé carbonique dudit carbure, j'ai cru devoir répéter mes essais. J'ai opéré cette fois avec la benzine, la naphtaline, l'anthracène et l'acénaphtène, et j'ai mis en œuvre d'abord l'oxychlorure gazeux, puis l'oxychlorure liquide, obtenu par les nouvelles méthodes.

1. L'oxychlorure gazeux chauffé au rouge sombre, soit avec l'anthracène, soit avec l'acénaphtène, dans une cloche courbe et pendant cinq minutes, n'a fourni aucun résultat.

2. Mais il en est autrement si l'on prolonge la réaction à 230° dans des tubes scellés, pendant 15 heures. Au bout de ce temps l'anthracène (employé en excès) avait noici, et le volume du gaz s'était accru. Son analyse a montré que l'oxychlorure avait disparu et se trouvait remplacé par un volume gazeux triple, formé d'oxyde de carbone et d'acide chlorhydrique.

$$C^{28}H^{10} + C^2O^2Cl^2 = C^2O^2 + 2HCl + (C^{28}H^8).$$

(1) Voir ce recueil, nouv. série, t. XIII, p. 9. Janvier 1870.

Le résidu carburé, traité par la potasse bouillante, ne lui a cédé aucune trace d'acide organique : ce résidu était d'ailleurs complexe; je l'ai représenté plus haut par la formule $C^{28}H^{8}$, afin d'exprimer qu'il dérive de l'anthracène par perte d'hydrogène, cet hydrogène ayant servi à constituer l'acide chlorhydrique.

Cette expérience, bien que différente de celle de M. Graebe, n'est pas contradictoire; car l'oxyde de carbone et l'acide chlorhydrique peuvent dériver d'un chlorure acide organique, destructible par la chaleur à 230°.

3. L'acénaphtène, $C^{24}H^{10}$, s'est comporté exactement de même à 230°; l'oxychlorure a disparu et s'est trouvé remplacé par un volume triple, formé d'oxyde de carbone et d'acide chlorhydrique :

$$C^{24}H^{10} + C^{2}O^{2}Cl^{2}, = C^{2}O^{2} + 2HCl + (C^{24}H^{8}).$$

Il ne restait dans les tubes aucun chlorure acide organique.

4. Au contraire la naphtaline, à 230°, chauffée pendant 15 heures, n'éprouve pas la plus légère attaque de la part de l'oxychlorure.

La benzine à 230°, chauffée pendant 15 heures, n'est pas attaquée davantage. Il ne se forme ni chlorure benzoïque ni oxyde de carbone.

6. Cependant il m'a paru intéressant de poursuivre, s'il était possible, l'étude de la réaction entre l'oxychlorure de carbone et la benzine, jusqu'au point où l'attaque se produirait. J'ai opéré cette fois avec l'oxychlorure de carbone liquide, dilué dans 5 ou 6 fois son volume de benzine. J'ai chauffé le tout à 320°, pendant 36 heures. Au bout de ce temps, l'oxychlorure avait presque entièrement disparu. Il avait été remplacé, comme dans le cas de l'anthracène, par un mélange d'oxyde de carbone et d'acide chlorhydrique.

$$C^{12}H^{6} + C^{2}O^{2}Cl^{2} = C^{2}O^{2} + 2HCl + (C^{12}H^{4})$$

ou plutôt $$C^{12}H^{6} + 3C^{2}O^{2}Cl^{2} = C^{12} + 6HCl + 3C^{2}O^{2}.$$

En même temps la benzine s'était en partie carbonisée. La portion demeurée intacte ne renfermait pas de chrysène, mais seulement des traces d'un carbure volatil, à odeur plus forte, et que j'ai déjà observé en préparant le phényle par l'action de la chaleur rouge sur la benzine (phénylène, $C^{12}H^{4}$?).

Il ne s'est pas formé la moindre trace de chlorure benzoïque.

7. On pourrait objecter à cette expérience que le terme de la réaction a été dépassé, avec destruction du chlorure benzoïque. C'est pourquoi j'ai chauffé de nouveau la benzine et l'oxychlorure de carbone liquide à 280°, pendant 20 heures. Ces conditions représentent à peu près la limite de la réaction; car l'oxychlorure subsiste presque

entièrement. Cependant on voit apparaître une trace de matière charbonneuse, tandis que la benzine acquiert l'odeur spéciale signalée plus haut. Traitée par la potasse, elle n'a pas fourni la plus légère trace d'acide benzoïque.

8. Si le chlorure benzoïque ne se produit pas dans ces conditions ce n'est pas par défaut de stabilité. En effet, je l'ai maintenu à 290° pendant 120 heures consécutives, sans qu'il ait éprouvé d'altération marquée.

Le chlorure acétique, maintenu à 290° pendant 120 heures, résiste également, sauf une trace d'acide chlorhydrique et de matière brune qui prennent naissance. Mais ces indices d'une décomposition commençante ne sont même pas sensibles avec le chlorure benzoïque.

Il résulte de ces faits que l'oxychlorure de carbone n'agit libre sur la benzine libre pour former du chlorure benzoïque à aucune température.

Sur les isomères de la trichlorhydrine (Théorie), par M. BERTHELOT.

Voici le tableau des isomères de la trichlorhydrine, c'est-à-dire des corps représentés par la formule $C^6H^5Cl^3$, déduit de la théorie des équations génératrices (1) et en prenant les carbures d'hydrogène réels comme points de départ.

Quatre carbures peuvent engendrer les composés $C^6H^5Cl^3$, savoir :

C^6H^8 (hydrure de propylène);
C^6H^6 (propylène) :
C^6H^4 (allylène);
C^6H^2 (glycérène; — jusqu'ici inconnu).

A. C^6H^8, HYDRURE DE PROPYLÈNE.

Soit l'hydrure de propylène, dérivé de l'hydrure d'éthylène et du formène,

$$C^6H^8 = C^4H^6 + C^2H^4 - H^2,$$

l'hydrure d'éthylène dérivant lui-même de deux molécules de formène,

$$C^4H^6 = C^2H^4 + C^2H^4 - H^2.$$

C'est l'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire sur la constitution des hydrures de propylène et d'éthylène.

Le premier hydrure dérive donc de deux carbures générateurs, dont l'un dérive lui-même de deux autres; ce qui fait trois générateurs primitifs.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. XI, p. 355.

Or le composé $C^6H^5Cl^3$ est engendré par trois substitutions successives du chlore à l'hydrogène. Les substitutions peuvent avoir lieu toutes trois dans le résidu de l'un des deux carbures générateurs de l'hydrure de propylène; ou bien deux substitutions dans le résidu d'un même carbure et la troisième dans le résidu de l'autre carbure :

	C^4H^6	$+ C^2H^4 - H^2$	(*a*)
	Cl^3	»	
	Cl^2	Cl	
	Cl	Cl^2	
1.	»	Cl^3	

Ce qui fait quatre métaméries à première vue.

Mais les trois premières répondent chacune à plusieurs autres, parce que l'un des deux générateurs, l'hydrure d'éthylène, est complexe et dérive de deux carbures plus simples. Par suite, la substitution du chlore, Cl^1, Cl^2, Cl^3, dans ce carbure peut donner lieu à divers isomères.

Leur nombre varie suivant que l'on admet que les deux molécules de formène génératrices jouent le même rôle ou un rôle différent dans l'hydrure d'éthylène. En voici le tableau :

(Cl) (*b*)

Même rôle.				Rôle différent.		
	C^2H^4	$+ C^2H^4 - H^2$		C^2H^4	$+ C^2H^4 - H^2$
2.	Cl	»	(2)	Cl	»
	—		(3)	»	Cl
	1 cas			2 cas	

(Cl^2) (*c*)

Même rôle.				Rôle différent.		
	C^2H^4	$+ C^2H^4 - H^2$		C^2H^4	$+ C^2H^4 - H^2$
3.	Cl^2	»	(4)	Cl^2	»
4.	Cl	Cl	(5)	Cl	Cl
	2 cas		(6)	»	Cl^2
				3 cas	

(Cl^3) (*d*)

Même rôle.				Rôle différent.		
	C^2H^4	$+ C^2H^4 - H^2$		C^2H^4	$+ C^2H^4 - H^2$
5.	Cl^3	»	(7)	Cl^3	»
6.	Cl^2	Cl	(8)	Cl^2	Cl
	—		(9)	Cl	Cl^2
	2 cas		(10)	»	Cl^3
				4 cas	

En somme, il existera 6 isomères, si les 2 molécules forméniques jouent le même rôle dans l'hydrure d'éthylène; sinon, le nombre des isomères s'élèvera à 10.

Dans ce qui précède, j'ai supposé que le résidu de chacune des molécules forméniques génératrices renferme au moins 3 équivalents

d'hydrogène substituables par le chlore. S'il n'y en avait que 2 dans l'une de ces molécules, comme il arriverait par exemple dans l'hypothèse où les 2 équivalents d'hydrogène éliminés dans la génération de C^4H^6 ou de C^6H^8 dériveraient tous deux d'une même molécule de formène; il faudrait alors écarter les substitutions trichlorées dans le résidu dudit carbure générateur. Le nombre des métamères pourrait ainsi tomber à 5 dans le cas où les 2 générateurs forméniques de l'hydrure de l'éthylène jouent le même rôle; ou bien à 9, ou 8, dans le cas où leur rôle est différent.

L'énumération précédente ne comprend pas encore tous les cas possibles *a priori*. En effet, *l'ordre relatif des réactions* change souvent la nature des produits. Il est donc fort possible que les trois substitutions chlorées successives, opérées dans des carbures générateurs distincts, développent des produits isomériques, suivant que l'on attaque d'abord l'un ou l'autre des carbures générateurs. Ceci s'applique à la fois au cas où ces divers carbures sont distincts et à celui où ils jouent un rôle différent.

Reprenons donc à ce point de vue les deux séries d'isomères signalés plus haut.

Même rôle.

	$C^2H^4 + C^2H^4 - H^2$		$+ C^2H^4 - H^2$ (*e*)		
1.	«		Cl^3	1 cas.	
2.	Cl		Cl^2	comprend 3 cas	suivant l'ordre relatif (1).
3.	Cl^2		Cl	3 cas	d°
4.	Cl	Cl	Cl	3 cas	d°
5.	Cl^3	»	»	1 cas	
6.	Cl^2	Cl	»	1 cas	
				12 cas	

Rôle différent.

	$C^2H^4 + C^2H^4 - H^2$		$+ C^2H^4 - H^2$ (*f*)	
1.			Cl^3	1 cas
(2)	Cl		Cl^2	3 cas
(3)	»	Cl	Cl^2	3 cas
(4)	Cl^2	»	Cl	3 cas
			A reporter. . .	10 cas

(1) On peut substituer :

1° Cl dans C^4H^6
et Cl^2 dans C^2H^3
2° Cl dans C^2H^4
Cl dans C^4H^6
Cl de nouveau dans C^2H^4
3° Cl^2 dans C^2H^4
Cl dans C^4H^6

			Report.	10 cas
(5)	Cl	Cl	Cl	6 cas
(6)	»	Cl^2	Cl	3 cas
(7)	Cl^3	»	»	1 cas
(8)	Cl^2	Cl	»	3 cas
(9)	Cl	Cl^2	»	3 cas
(10)	»	Cl^3	»	1 cas
				27 cas

Ainsi donc la considération de l'ordre relatif des réactions porte le nombre des isomères possibles à 27, dans le cas où les trois molécules forméniques jouent un rôle dissemblable; et 12, dans le cas où deux d'entre elles joueraient le même rôle.

Les déductions précédentes s'appliquent à une certaine génération de l'hydrure de propylène. Elles suffisent pour l'état présent de nos connaissances, car jusqu'ici on ne connaît qu'un seul hydrure de propylène. Toutefois il importe d'examiner les autres modes de génération, parce qu'ils conduisent à un nombre différent d'isomères, même dans l'hypothèse d'un seul hydrure de propylène. La théorie doit être envisagée dans toute sa généralité, parce qu'elle demeure applicable aux autres carbures d'hydrogène.

Au lieu de former l'hydrure de propylène par substitution, au moyen de l'hydrure d'éthylène et du formène :

$$\text{I.}\quad C^4H^6 + C^2H^4 - H^2 = C^6H^8,$$

on peut le supposer formé de deux autres manières, à savoir par l'addition de l'hydrure d'éthylène au méthylène (1) :

$$\text{II.}\quad C^4H^6 + C^2H^2 = C^6H^8,$$

ou par l'addition de l'éthylène avec le formène :

$$\text{III.}\quad C^4H^4 + C^2H^4 = C^6H^8.$$

L'hydrure d'éthylène lui-même peut être conçu comme formé, soit par substitution au moyen de 2 molécules de formène :

$$\text{I.}\quad C^2H^4 + C^2H^4 - H^2 = C^4H^6,$$

soit par addition au moyen du méthylène et du formène :

$$\text{II.}\quad C^2H^2 + C^2H^4 = C^4H^6.$$

De même, l'éthylène peut dériver, soit du formène et du méthylène par substitution :

(1) Le méthylène n'a jamais été obtenu à l'état libre, mais il pourrait intervenir dans les combinaisons. En effet, la génération de l'éthylène et de l'acétylène au moyen de carbures plus simples ne peut guère être expliquée sans son intervention.

$$\text{I.}\quad C^2H^2 + C^2H^4 - H^2 = C^4H^4,$$

soit de 2 molécules de méthylène par addition :

$$\text{II.}\quad C^2H^2 + C^2H^2 = C^4H^4,$$

soit du formène et du carbone par addition :

$$\text{III.}\quad C^2 + C^2H^4 = C^4H^4.$$

Il y a donc 3 générations possibles pour l'éthylène, bien qu'il n'existe jusqu'ici qu'un seul éthylène, et 2 générations possibles pour l'hydrure d'éthylène, bien qu'il n'existe jusqu'ici qu'un seul hydrure d'éthylène connu.

L'acétylène présente également deux générations théoriques,

Substitution : I. $C^2H^2 + C^2H^2 - H^2 = C^4H^2$

Addition : II. $C^2H^2 + C^2 = C^4H^2$

bien qu'il n'existe qu'un seul acétylène.

Cela posé, l'hydrure de propylène peut être formé suivant 3 équations génératrices distinctes à partir des carbures qui renferment 4 équivalents de carbone; et suivant 7 équations génératrices différentes, à partir des corps qui renferment 2 équivalents de carbone. En voici le tableau :

$$C^6H^8 \qquad (l)$$

$$\begin{array}{ll}
\text{I.} & (C^2H^4 + C^2H^4 - H^2) + C^2H^4 - H^2 \\
\text{II.} & (C^2H^2 + C^2H^4 \qquad) + C^2H^4 - H^2
\end{array}\Bigg\} C^4H^6 + C^2H^4 - H^2.$$

$$\begin{array}{ll}
\text{III.} & (C^2H^4 + C^2H^4 - H^2) + C^2H^2 \\
\text{IV.} & (C^2H^2 + C^2H^4 \qquad) + C^2H^2
\end{array}\Bigg\} C^4H^6 + C^2H^2.$$

$$\begin{array}{ll}
\text{V.} & (C^2H^2 + C^2H^4 - H^2) + C^2H^4 \\
\text{VI.} & (C^2H^2 + C^2H^2 \qquad) + C^2H^4 \\
\text{VII.} & (C^2 \quad + C^2H^4 \qquad) + C^2H^4
\end{array}\Bigg\} C^4H^4 + C^2H^4.$$

La génération (I) conduit, comme on l'a vu, soit à 6 ou à 10 isomères, en négligeant l'ordre relatif; soit à 12 ou à 27 isomères, en tenant compte de l'ordre relatif.

La génération (II) implique le rôle différent des 2 générateurs de C^4H^6. Elle comprend donc tous les cas énumérés dans le tableau (*f*), à l'exception du cas 7; ce qui fait 9 isomères, en négligeant l'ordre relatif, ou 26 isomères, en tenant compte de l'ordre relatif des réactions.

La génération (III), dans le cas où les 2 générateurs de l'hydrure d'éthylène jouent le même rôle, comprend les cas du tableau (*e*) à l'exception du premier, soit 11 ou 5 isomères, suivant que l'on tient compte ou non de l'ordre relatif. Dans le cas où les 2 générateurs de l'hydrure d'éthylène jouent un rôle différent, on aura les cas du tableau (*f*), à

l'exception du premier, soit 26 ou 9 isomères, suivant que l'on tient compte ou non de l'ordre relatif.

La génération (IV) implique le rôle différent des 2 générateurs de C^4H^6. Elle comprend les cas du tableau (*f*), à l'exception du premier et du septième. Il existe donc 25 ou 8 isomères, suivant que l'on tient compte ou non de l'ordre relatif des réactions.

La génération (V), dans le cas où les 2 générateurs de l'éthylène jouent le même rôle, comprend les cas du tableau (*e*) à l'exception du cinquième, ce qui fait 11 ou 5 isomères, suivant que l'on tient compte ou non de l'ordre des réactions. Dans le cas où les 2 générateurs jouent un rôle différent, ce sont les cas du tableau (*f*), avec des exceptions qui dépendent de la nature des résidus laissés par ces 2 générateurs, résidus dont nous n'avions pas eu besoin de tenir compte jusqu'ici. Par exemple, les résidus $C^2H^2.C^2H^2$ excluent seulement les cas 7 et 10, et laissent subsister 25 ou 2 isomères; les résidus $C^2H.C^2H^3$ excluent les cas 4, 7 et 8, et laissent subsister 20 ou 7 isomères; les résidus $C^2.C^2H^4$ excluent les cas 2, 4, 5, 7, 8, 9 et laissent subsister 8 ou 4 isomères, selon que l'on tient compte ou non de l'ordre relatif des réactions.

La génération (VI), dans le cas où les générateurs de l'éthylène jouent le même rôle, comprend les cas du tableau (*e*) à l'exception du 5e; ce qui fait 11 ou 5 isomères suivant que l'on tient compte ou non de l'ordre relatif des réactions. Dans le cas où les 2 générateurs de l'éthylène jouent un rôle différent, ce sont les cas du tableau (*f*), à l'exception des nos 7 et 10, ce qui fait 25 ou 8 isomères, suivant que l'on tient compte ou non de l'ordre relatif des réactions.

Enfin la génération (VII) comprend le tableau (*f*), excepté les cas 2, 4, 5, 7, 8, 9, ce qui fait 8 ou 4 isomères, suivant que l'on tient compte ou non de l'ordre relatif des réactions.

C'est ainsi que l'énumération de toutes les isoméries concevables dans cet ordre d'idées peut être faite *a priori* et d'une manière complète par les seules équations génératrices, sans faire aucune hypothèse sur les radicaux ou autres groupements propres à limiter ultérieurement le nombre des isomères théoriques.

Venons maintenant à la génération des composés $C^6H^5Cl^3$ au moyen du propylène.

On peut faire ici deux hypothèses. Ou bien l'intervention du propylène comme intermédiaire dans la formation des composés $C^6H^5Cl^3$ ne saurait donner naissance à aucun composé qui ne soit déjà compris parmi les dérivés de C^6H^8; dans cette hypothèse les énumérations précédentes comprennent toutes les isoméries possibles. Ou bien les

isomères dérivés de C^6H^6 sont distincts en principe de ceux qui dérivent de C^6H^8, *parce que les générateurs sont différents*. Sans me prononcer entre ces deux hypothèses, je crois utile de développer les conséquences de la seconde, parce qu'elles sont applicables à la prévision claire d'un grand nombre de métaméries.

B. C^6H^6, PROPYLÈNE.

Le propylène peut être engendré suivant 5 équations génératrices distinctes, à partir des carbures qui renferment 4 équivalents de carbone :

$$\begin{array}{lll} \text{I.} & C^6H^6 = C^4H^4 + C^2H^4 - H^2 & (m) \\ \text{II.} & C^6H^6 = C^4H^4 + C^2H^2 & \\ \text{III.} & C^6H^6 = C^4H^6 + C^2H^2 - H^2 & \\ \text{IV.} & C^6H^6 = C^4H^6 + C^2 & \\ \text{V.} & C^6H^6 = C^4H^2 + C^2H^4. & \end{array}$$

Il suit de là que le propylène peut être engendré suivant douze équations génératrices distinctes, à partir des carbures qui renferment 2 équivalents de carbone :

$$\begin{array}{ll} \text{I.} & (C^2H^2 + C^2H^4 - H^2) + C^2H^4 - H^2 \\ \text{II.} & (C^2H^2 + C^2H^2 \quad\quad) + C^2H^4 - H^2 \\ \text{III.} & (C^2 \quad + C^2H^4 \quad\quad) + C^2H^4 - H^2 \end{array} \Bigg\} C^4H^4 \overset{(n)}{+} C^2H^4 - H^2$$

$$\begin{array}{ll} \text{IV.} & (C^2H^2 + C^2H^4 - H^2) + C^2H^2 \\ \text{V.} & (C^2H^2 + C^2H^2 \quad\quad) + C^2H^2 \\ \text{VI.} & (C^2 \quad + C^2H^4 \quad\quad) + C^2H^2 \end{array} \Bigg\} C^4H^4 + C^2H^2$$

$$\begin{array}{ll} \text{VII.} & (C^2H^2 + C^2H^2 - H^2) + C^2H^4 \\ \text{VIII.} & (C^2 \quad + C^2H^2 \quad\quad) + C^2H^4 \end{array} \Bigg\} C^4H^2 + C^2H^4$$

$$\begin{array}{ll} \text{IX.} & (C^2H^4 + C^2H^4 - H^2) + C^2H^2 - H^2 \\ \text{X.} & (C^2H^2 + C^2H^4 \quad\quad) + C^2H^2 - H^2 \end{array} \Bigg\} C^4H^6 + C^2H^2 - H^2$$

$$\begin{array}{ll} \text{XI.} & (C^2H^4 + C^2H^4 - H^2) + C^2 \\ \text{XII.} & (C^2H^4 + C^2H^4 - H^2) + C^2 \end{array} \Bigg\} C^4H^6 + C^2$$

Cependant l'expérience n'a fait connaître jusqu'ici que l'existence d'un seul propylène.

D'autre part, le propylène engendre un composé $C^6H^5Cl^3$ de cinq manières différentes.

1er *système.* — Par une addition de chlore, suivie d'une substitution :

$$\begin{cases} C^6H^6 \quad + Cl^2 = C^6H^6Cl^2 \\ C^6H^6Cl^2 + Cl^2 = C^6H^5Cl^3 + HCl. \end{cases}$$

2e *système.* — Dans un ordre inverse, par les mêmes réactions :

$$\begin{array}{l} C^6H^6 \quad + Cl^2 = C^6H^5Cl + HCl \\ C^6H^5Cl + Cl^2 = C^6H^5Cl^3. \end{array}$$

3° *système.* — Par une addition d'acide chlorhydrique, suivie de deux substitutions chlorées :

$$C^6H^6 + HCl = C^6H^7Cl$$
$$C^6H^7Cl + Cl^2 = C^6H^6Cl^2 + HCl$$
$$C^6H^6Cl^2 + Cl^2 = C^6H^5Cl^3 + HCl$$

4° *système.* — Mêmes réactions dans un autre ordre :

$$C^6H^6 + Cl^2 = C^6H^6Cl + HCl$$
$$C^6H^5Cl + HCl = C^6H^6Cl^2$$
$$C^6H^6Cl^2 + Cl^2 = C^6H^5Cl^3 + HCl$$

5° *système.* — Mêmes réactions dans un ordre différent.

A priori, ces cinq systèmes de réactions peuvent donner lieu à cinq groupes de corps isomères, lesquels se réduisent à deux groupes, si l'on néglige l'ordre relatif.

Telles sont les données qu'il s'agit de combiner pour prévoir le nombre théorique des isomères $C^6H^5Cl^3$ dérivés de C^6H^6 : isomères distincts en principe de ceux qui dérivent de C^6H^8, parce que les générateurs sont différents.

Passons en revue ces isomères, en commençant par ceux qui dérivent de l'équation génératrice (*n*) (I) :

$$(C^2H^2 + C^2H^4 - H^2) + C^2H^4 - H^2 = C^4H^4 + C^2H^4 - H^2 = C^6H^6.$$

1er *système de réactions.* — 1re réaction ; $Cl^2 + C^6H^6 = C^6H^6Cl^2$.

Cl^2 peut être ajouté soit au résidu de la molécule forménique isolée, soit au résidu éthylénique, ou bien se partager entre les deux. De là quatre isomères :

$$\begin{cases} C^4H^4 + C^2H^2Cl^2 \\ C^4H^4Cl^2 + C^2H^4 - H^2 \\ C^4H^3Cl + C^2H^3Cl \\ C^4H^2Cl^2 + C^2H^4 \end{cases}$$

Ce n'est pas tout : $C^4H^4Cl^2$ représente également plusieurs isomères, telles que :

$$\begin{cases} C^2H^2 + C^2H^2Cl^2 \\ C^2H^2Cl^2 + C^2H^4 - H^2 \\ C^2HCl + C^2H^3Cl \\ C^2Cl^2 + C^2H^4 \end{cases}$$

C^4H^3Cl comprend les isomères suivantes :

$$\begin{cases} C^2H^2 + C^2H^3Cl - H^2 \\ C^2HCl + C^2H^4 - H^2 \end{cases}$$

$C^4H^2Cl^2$ comprend les isomères suivantes :

$$\begin{cases} C^2H^2 + C^2H^2Cl^2 - H^2 \\ C^2HCl + C^2H^2Cl - H^2 \\ C^2Cl^2 + C^2H^4 - H^2 \end{cases}$$

En réunissant toutes ces isoméries, on a le tableau suivant :

$$(C^2H^2 + C^2H^4 - H^2) + C^2H^4 - H^2 \quad (o)$$

1.	$(C^2H^2$	$+ C^2H^4 - H^2)$	$+ C^2H^2Cl^2$
2.	$(C^2H^2$	$+ C^2H^2Cl^2)$	$+ C^2H^4 - H^2$
3.	$(C^2H^2Cl^2$	$+ C^2H^4 - H^2)$	$+ C^2H^4 - H^2$
4.	$(C^2HCl$	$+ C^2H^3Cl)$	$+ C^2H^4 - H^2$
5.	$(C^2Cl^2$	$+ C^2H^4)$	$+ C^2H^4 - H^2$
6.	$(C^2H^2$	$+ C^2H^2Cl^2 - H^2)$	$+ C^2H^4$
7.	$(C^2HCl$	$+ C^2H^3Cl - H^2)$	$+ C^2H^4$
8.	$(C^2Cl^2$	$+ C^2H^4 - H^2)$	$+ C^2H^4$
9.	$(C^2HCl$	$+ C^2H^4 - H^2)$	$+ C^2H^3Cl$
10.	$(C^2H^2$	$+ C^2H^3Cl - H^2)$	$+ C^2H^3Cl$

Effectuons maintenant la seconde réaction :

$$C^6H^6Cl^2 + Cl^2 = C^6H^5Cl^3 + HCl.$$

On peut substituer le chlore dans l'un quelconque des 3 carbures générateurs, ce qui fait 30 cas possibles ; mais il est aisé de voir que plusieurs cas se répètent 2 fois, ce qui réduit le nombre des isoméries à 18.

Tel est le nombre des isomères $C^6H^5Cl^3$, formés au moyen du propylène par une addition suivie d'une substitution.

2e *système.* — En renversant l'ordre de ces deux réactions, on retrouve les mêmes cas, lesquels seront envisagés comme identiques ou comme distincts, suivant l'influence exercée par l'ordre relatif des réactions.

3e *système.* — Une addition chlorhydrique et 2 substitutions chlorées.

1re réaction. L'addition de HCl peut avoir lieu d'une pièce et sur chaque résidu hydrocarboné séparément, ou bien encore l'hydrogène peut se porter sur un résidu et le chlore sur l'autre :

$$(C^2H^2 + C^2H^4 - H^2) + C^2H^4 - H^2 \quad (p)$$

1.	HCl	—	—
2.	—	HCl	—
3.	—	—	HCl
4.	H	Cl	—
5.	H	—	Cl
6.	Cl	H	—
7.	Cl	—	H
8.	—	H	Cl
9.	—	Cl	H

Ce qui fait 9 chlorhydrates de propylène, C^6H^7Cl.

2e réaction. La substitution du chlore peut avoir lieu dans l'une quelconque des 3 molécules génératrices : d'où résultent 27 isoméries, lesquelles se réduisent aux deux tiers environ, en supprimant les répétitions.

3e réaction. La seconde substitution chlorée peut également avoir lieu dans l'une quelconque des 3 molécules génératrices, et sans entrer dans les détails d'une énumération fastidieuse, il est facile de voir que le nombre des isoméries résultantes doit être voisin de 30.

Le 4e *système* (substitution, addition et substitution) fournira un nombre d'isomères identique au précédent, sauf l'ordre relatif des réactions.

Même remarque pour le 5e *système*.

Le nombre maximum des isomères $C^6H^5Cl^3$ dérivés de C^6H^6 est, d'après ce qui précède, voisin de 50, en supposant que l'ordre relatif de réaction n'exerce pas d'influence. Il s'élèverait à près de 200, si l'on tenait compte de cet ordre relatif.

Les déductions précédentes s'appliquent au propylène, en tant qu'engendré suivant l'équation I (*n*). Les autres équations génératrices de la page, depuis II jusqu'à XII, conduiraient à des déductions du même genre, sauf quelques changements dans le nombre des isomères.

C. C^6H^4, ALLYLÈNE.

L'allylène envisagé comme générateur des composés $C^6H^5Cl^3$ donne lieu à des remarques toutes semblables à celles que j'ai faites pour le propylène (page 398). Sous le mérite de ces réserves, je vais énumérer les isomères dérivées de l'allylène.

L'allylène peut être engendré suivant 4 équations génératrices distinctes, à partir des carbures qui renferment 4 équivalents de carbone :

$$\begin{array}{lll} \text{I.} & C^6H^4 = C^4H^2 + C^2H^4 - H^2 & (q) \\ \text{II.} & C^6H^4 = C^4H^2 + C^2H^2 & \\ \text{III.} & C^6H^4 = C^4H^4 + C^2H^2 - H^2 & \\ \text{IV.} & C^6H^4 = C^4H^4 + C^2 & \end{array}$$

et suivant 10 équations génératrices distinctes, à partir des carbures qui renferment 2 équivalents de carbone :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I.} & (C^2H^2 + C^2H^2 - H^2) + C^2H^4 - H^2 \\ \text{II.} & (C^2H^2 + C^2 \qquad\quad) + C^2H^4 - H^2 \end{array}\right\} C^4H^2 + C^2H^4 - H^2 \ (r)$$

$$\left.\begin{array}{ll} \text{III.} & (C^2H^2 + C^2H^2 - H^2) + C^2H^2 \\ \text{IV.} & (C^2H^2 + C^2 \qquad\quad) + C^2H^2 \end{array}\right\} C^4H^2 + C^2H^2$$

$$\left.\begin{array}{ll} \text{V.} & (C^2H^2 + C^2H^4 - H^2) + C^2H^2 - H^2 \\ \text{VI.} & (C^2H^2 + C^2H^2 \qquad\quad) + C^2H^2 - H^2 \\ \text{VII.} & (C^2 \quad + C^2H^4 \qquad\quad) + C^2H^2 - H^2 \end{array}\right\} C^4H^4 + C^2H^2 - H^2$$

$$\left.\begin{array}{ll} \text{VIII.} & (C^2H^2 + C^2H^4 - H^2) + C^2 \\ \text{IX.} & (C^2H^2 + C^2H^2 \qquad\quad) + C^2 \\ \text{X.} & (C^2H^4 + C^2 \qquad\quad) + C^2 \end{array}\right\} C^4H^4 + C^2$$

Cependant l'expérience n'a fait connaître jusqu'ici que l'existence d'un seul allylène.

D'autre part, l'allylène peut engendrer des composés $C^6H^5Cl^3$ par divers systèmes de réactions successives, savoir :

1er *système.* — Deux additions.

$$\begin{cases} C^6H^4 + Cl^2 = C^6H^4Cl^2 \\ C^6H^4Cl^2 + HCl = C^6H^5Cl^3 \end{cases}$$

2e *système.* — Deux additions dans un ordre différent.

$$\begin{cases} C^6H^4 + ClH = C^6H^5Cl \\ C^6H^5Cl + Cl^2 = C^6H^5Cl^3 \end{cases}$$

3e *système.* — Deux additions et une substitution.

$$\begin{cases} C^6H^4 + HCl = C^6H^5Cl \\ C^6H^5Cl + HCl = C^6H^6Cl^2 \\ C^6H^6Cl^2 + Cl^2 = C^6H^5Cl^3 + HCl \end{cases}$$

4e *système.* — Mêmes réactions dans un ordre différent.

$$\begin{cases} C^6H^4 + HCl = C^6H^5Cl \\ C^6H^5Cl + Cl^2 = C^6H^4Cl^2 + HCl \\ C^6H^4Cl^2 + HCl = C^6H^3Cl^3 \end{cases}$$

5e *système.* — Ordre différent.

$$\begin{cases} C^6H^4 + Cl^2 = C^6H^3Cl + HCl \\ C^6H^3Cl + HCl = C^6H^4Cl^2 \\ C^6H^4Cl^2 + HCl = C^6H^5Cl^3 \end{cases}$$

Suivant la nature et l'ordre relatif de ces réactions, on peut donc obtenir 5 séries isomériques, lesquelles se réduisent à deux, si l'on ne tient pas compte de l'ordre relatif.

Pour faire l'énumération des corps isomères, il faudra s'attacher d'abord à une équation génératrice de l'allylène, telle que I (*r*),

$$C^6H^4 = C^4H^2 + C^2H^4 - H^2 = (C^2H^2 + C^2H^2.H^2) + C^2H^4H^2,$$

et appliquer au carbure ainsi constitué le premier système de réactions pour engendrer $C^6H^5Cl^3$. Ce système repose sur une addition de Cl^2 qui sera discutée d'après les principes exposés à la page 400, plus sur une addition de HCl, qui sera discutée d'après les principes exposés à la page 401.

De même le deuxième système.

Le troisième système sera discuté d'après les principes relatifs aux additions d'acide chlorhydrique (page 401) et d'après les principes relatifs à la substitution du chlore (page 401). De même les autres systèmes.

Mais je supprime ces énumérations dans lesquelles n'intervient aucune notion nouvelle.

Je supprime également la formation des composés $C^6H^5Cl^3$ à l'aide du carbure C^6H^2, inconnu jusqu'à présent.

En somme, la discussion des isomères repose sur les trois notions suivantes :

1° Génération d'un carbure complexe à l'aide de 2 carbures plus simples, ceux-ci étant engendrés de la même manière, jusqu'à ce que l'on remonte aux carbures qui renferment 2 équivalents de carbone.

2° Transformation du carbure en dérivés par divers systèmes de réactions simples.

3° Énumération des isomères engendrés par chacune de ces réactions, appliquées isolément à un carbure complexe. Ainsi, par exemple, nous avons examiné successivement les corps engendrés au moyen du propylène, par addition de Cl^2 (p. 400), par substitution de Cl à H (p. 401), enfin par addition de HCl (p. 401).

Cette manière de procéder est la seule qui mette à l'abri de toute omission. Elle montre que les isomères théoriques sont bien plus nombreuses qu'on ne le suppose en général, et elle fait voir combien sont incertains les raisonnements dans lesquels on cherche à établir la constitution des corps par voie d'exclusion. Ce qui augmente l'incertitude en pareille matière, c'est que l'identité des corps fournis par 2 réactions différentes dans tel cas déterminé ne prouve pas en général que le même système de réactions doive fournir des dérivés identiques dans tous les cas analogues.

Aussi, dans la pratique, au lieu de procéder *a priori* dans l'énumération des corps isomères, il est presque toujours préférable de chercher à les construire *a posteriori* à partir des composés définis, actuellement existants et faciles à transformer par des méthodes régulières (voy. p. 389).

Sur le glycol et la chlorhydrine octyliques, par M. P. DE CLERMONT (1).

Action de l'acide azotique sur le glycol octylique. — L'acide azotique à plus de quatre équivalents d'eau ne l'attaque pas à froid; mais à l'ébullition, il y a dégagement d'oxyde d'azote et d'acide carbonique. Si l'ébullition est continuée pendant une dizaine d'heures, on obtient un liquide acide que surnage une matière huileuse; la liqueur donne par l'évaporation au bain-marie une belle cristallisation d'acide oxalique. On exprime les cristaux entre deux feuilles de papier, on les fait dissoudre dans l'eau et on neutralise exactement par l'ammonia-

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 98 (1864).

que; on ajoute ensuite du nitrate d'argent, qui occasionne un précipité blanc qu'on lave et qu'on dessèche à 100 degrés. Par l'action d'une température plus élevée, il déflagre. Soumis à l'analyse, ce sel a fourni les nombres suivants :

I. 0 gr. 3795 de matière ont donné 0 gr. 108 d'acide carbonique et 0 gr. 009 d'eau.

II. 0 gr. 3115 de matière ont donné 0 gr. 2805 de chlorure d'argent et 0 gr. 0055 d'argent métallique.

III. 0 gr. 3725 de matière ont donné 0 gr. 338 de chlorure d'argent et 0 gr. 0065 d'argent métallique.

En centièmes :

	Expériences.				Théorie.
	I.	II.	III.		
Carbone	7,76	»	»	C^2	7,89
Hydrogène	0,20	»	»	H	»
Oxygène	»	»	»	O^4	21,05
Argent	»	70,01	69,53	Ag^2	71,06
					100,00

La matière huileuse qui surnageait le liquide ayant été traitée par une dissolution de carbonate de soude, s'y est dissoute en partie; la portion indissoute était du glycol non attaqué. La dissolution a été évaporée à siccité; le résidu a été additionné d'acide sulfurique dilué; il s'est séparé une huile bouillant vers 230 degrés, qui n'a pu être solidifiée par un froid de — 10 degrés. Bouillie avec de l'eau de baryte en excès, elle s'est dissoute; on a fait passer un courant d'acide carbonique dans la solution pour précipiter l'excès de baryte, on a chassé par l'ébullition l'acide carbonique tenu en dissolution, on a filtré et on a évaporé le liquide à siccité; on a ainsi obtenu un sel de baryte qui a été analysé.

0 gr. 314 de matière ont donné 0 gr. 1025 de carbonate de baryte, d'où 22,95 $^0/_0$ de baryum.

Cet acide ne saurait être de l'acide subérique, qui est solide et qui aurait pu prendre naissance en vertu de l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^8H^{16}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + O^4 = \left.\begin{matrix}C^8H^{12}O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + H^4O^2.$$

Ce n'est pas non plus de l'acide caprylique, qui se solidifie à 10 degrés, et dont le sel de baryum renferme 32,38 pour 100 de baryum; il serait donc difficile de dire quelle est la constitution de cet acide, qu'on n'a pu obtenir en quantité suffisante pour faire un plus grand nombre d'expériences.

Dans une autre oxydation du glycol octylique par l'acide azotique

et où l'attaque n'a pas été poussée aussi loin, on a pu séparer de l'acide oxalique un autre acide solide et cristallin, dont le sel de baryte est fusible vers 120° et brûle à une température plus élevée avec une flamme éclairante, en laissant un résidu charbonné; comme on n'a pas eu entre les mains une quantité suffisante de cet acide pour en faire une étude approfondie, on a dû se borner aux deux dosages suivants :

I. 0 gr. 3195 de ce sel ont donné, après incinération, 0 gr. 2085 de sulfate de baryte.

II. 0 gr. 2165 de ce sel ont donné, après incinération, 0 gr. 1425 de sulfate de baryte.

En centièmes :

	I.	II.
Baryum	38,25	38,68

Ces nombres ne correspondent pas à la composition du subérate de baryum, et l'on ne saurait tirer de conclusions précises sur la constitution de cet acide.

L'étude des produits d'oxydation du glycol octylique ne conduit pas à des résultats assez nets pour qu'il soit possible d'affirmer à quelle classe de glycols appartient le glycol octylique ; cependant, comme il ne donne pas d'acide ayant le même nombre d'atomes de carbone que lui, et qu'il semble plutôt se scinder en composés moins riches en carbone, on peut croire que sa structure n'est pas aussi simple que celle des glycols inférieurs de la série grasse.

Chlorhydrine du glycol octylique. — On a déjà signalé, dans la note citée plus haut, l'action de l'octylène sur une solution d'acide hypochloreux préparée d'après les indications de M. Carius.

Voici quelques développements qui se rapportent à ce sujet :

En opérant avec des solutions contenant de 2 à 3 pour 100 d'acide hypochloreux, on n'a pas obtenu de chlorhydrine octylique, à cause de la trop forte concentration des liquides; il se produit dans cette circonstance, en outre de l'addition de l'acide hypochloreux à l'hydrogène carboné, une oxydation et une chloruration. Par la distillation fractionnée, on a isolé un produit bouillant de 206 à 208 degrés, dont la composition est celle de la *chlorhydrine heptylique* ; c'est un liquide incolore mobile, d'une odeur aromatique, d'une saveur brûlante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, brûlant avec une flamme fuligineuse bordée de vert.

On a d'abord obtenu un liquide bouillant de 202 à 208 degrés, qui, analysé, a conduit aux résultats suivants :

I. 0 gr. 2835 de matière ont donné 0 gr. 577 d'acide carbonique et 0 gr. 2465 d'eau.

Ce liquide, soumis à un nouveau fractionnement, en a donné un autre dont la densité était de 1,014 à 0 degré et 1,001 à 14 degrés. Il a présenté une composition plus rapprochée encore de la chlorhydrine du glycol heptylique.

II. 0 gr. 3685 de matière ont donné 0 gr. 752 d'acide carbonique et 0 gr. 3255 d'eau; d'où :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
C	55,50	55,65	C^7	55,81
H	9,66	9,81	H^{15}	9,96
Cl	»	»	Cl	23,60
O	»		O	10,63
				100,00

En déterminant la proportion de chlore dans plusieurs fractions de liquide ayant un point d'ébullition supérieur à celui de la chlorhydrine heptylique, on s'est assuré qu'elles renfermaient plus de chlore que n'en exige la composition de la chlorhydrine heptylique et celle de la dichlorhydrine octylique.

Il semble donc qu'en opérant avec une solution d'acide hypochloreux renfermant de 2 à 3 centièmes d'acide, il n'y a pas formation de chlorhydrine octylique.

En face d'un résultat pareil, on a eu recours à des solutions plus étendues et ne contenant que 3/4 pour 100 d'acide hypochloreux. On a obtenu ainsi un liquide légèrement coloré en jaune, qu'on a chauffé au bain d'huile jusqu'à 125°, en y faisant passer un courant rapide d'acide carbonique gazeux, afin de chasser l'excès d'octylène non combiné qu'il renfermait. Le liquide restant, soumis à l'analyse, a fourni les nombres suivants :

0 gr. 400 de matière ont donné 0 gr. 8585 d'acide carbonique et 0 gr. 3675 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
C	58,53	C^8	58,35
H	10,20	H^{17}	10,33
Cl	»	Cl	21,58
O	»	O	9,74
			100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^8H^{16}\left\{\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}Cl.$$

C'est donc bien la chlorhydrine qu'on obtient dans ces circonstances. Elle se présente sous la forme d'un liquide mobile légèrement jau-

nâtre, doué d'une odeur aromatique camphrée, d'une saveur brûlante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, brûlant avec une flamme fuligineuse, éclairante, blanche, bordée de vert; elle ne bout pas sans décomposition. Sa densité à 0° est égale à 1,003, et à 31° elle est égale à 0,987.

Lorsqu'on fait chauffer la chlorhydrine en vase clos, à 180°, avec de la potasse caustique en morceaux et un peu d'eau, elle fournit un liquide bouillant vers 145°, dont la composition se rapproche de celle de l'*oxyde d'octylène* (1).

0 gr. 165 de matière ont donné 0 gr. 441 d'acide carbonique et 0 gr. 1735 d'eau.

	Expérience.		Théorie.
Carbone	72,89	C^8	75,00
Hydrogène	11,68	H^{16}	12,50
Oxygène	»	O	12,50
			100,00

L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^{16}\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O}_{\text{Chlorhydrine octylique.}} + KHO = KCl + \underbrace{C^8H^{16}O}_{\text{Oxyde d'octylène.}} + H^2O.$$

L'oxyde d'octylène est un liquide mobile, d'une odeur aromatique, agréable; sa densité à 15° est égale à 0,831.

Il est possible que les différences qu'on remarque pour le carbone et l'hydrogène soient dues en partie à ce qu'une certaine quantité d'oxyde d'octylène se transforme en oxyde d'heptylène, ainsi que le fait voir l'équation suivante :

$$C^8H^{16}O + 2KHO + H^2O = C^7H^{14}O + CO^3K^2 + H^6.$$

Il se peut aussi que ces différences soient dues à ce qu'une certaine quantité de chlorhydrine fournit directement de l'oxyde d'heptylène (2) :

$$C^8H^{16},Cl,HO + 3KHO = KCl + CO^3K^2 + C^7H^{14}O + H^6.$$

Ce qui donne quelque probabilité à cette manière de voir, c'est qu'en ouvrant les tubes scellés, dans lesquels s'effectuait la réaction, on a constaté une pression et le dégagement d'un gaz inflammable qui pourrait bien avoir été de l'hydrogène.

(1) On a déjà précédemment obtenu ce composé en saponifiant l'acétochlorhydrine octylique. Voir *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XI, p. 96 (1869).

(2) L'oxyde d'heptylène renferme 73,68 p. 100 de carbone et 12,28 p. 100 d'hydrogène.

La présence de ce gaz, ainsi que celle d'un restant de chlore dans l'oxyde d'octylène, expliquerait donc jusqu'à un certain point comment il se fait qu'on ait trouvé dans l'analyse rapportée plus haut, et dans d'autres qu'on ne cite pas ici, des quantités de carbone et d'hydrogène trop faibles.

Théorie générale de l'action chimique.
Action du chloral sur l'aniline, par M. E.-J. MAUMENÉ.

On pourrait, dans les idées reçues, fonder quelque espoir d'obtenir l'indigo, ou au moins un isomère, par l'action du chloral et de l'aniline :

$$C^{12}H^7Az + C^4HCl^3O^2 = C^{16}H^5AzO^2 + 3HCl.$$

Ma théorie montre que l'action réelle des deux corps s'exerce entre :

$$\begin{aligned} 3C^{12}H^7Az + 2C^4HCl^3O^2 &= C^{20}H^3AzO^4 + 2(C^{12}H^7Az.HCl) + 4HCl \\ &= C^{32}H^{10}Az^2O^4 + C^{12}H^7Az.HCl + 5HCl. \end{aligned}$$

Il y a là une action très-analogue à celles dont M. Hofmann a fait l'étude, et il est inutile d'insister sur son intérêt.

Du chloral et de l'aniline purs (1) peuvent être mêlés avec précaution sans action aucune. — 30 gr. de mélange chauffés très-doucement dans un ballon de 2 litres produisent une sorte d'explosion et une masse brune (noire) d'où l'eau extrait $C^{12}H^7Az.HCl$. Il reste une substance amorphe brun-noir, douée des caractères basiques et qui reproduit de la manière la plus complète, mais en sens inverse, tous les phénomènes connus de l'acide ulmique.

Cette base est soluble dans les acides, surtout l'acide oxalique, et en est précipitée complétement par les alcalis avec décoloration parfaite de la liqueur. Elle peut être redissoute et reprécipitée un grand nombre de fois, avec netteté, sous forme de flocons.

Des essais nombreux ne m'ont permis d'obtenir ni la base, ni les sels, dans l'état cristallin, ni même dans un état de pureté qui permît de tirer une conclusion des analyses. Je n'ai pas renoncé à

(1) Aniline du commerce purifiée par distillation fractionnée. La partie distillée à 180°—185°, traitée par du sodium, puis convertie en oxalate dans l'alcool, lavée à l'éther, décomposée par la potasse, traitée de nouveau par le sodium, donnant :

		CALC.
C	— 77.44	77.42
H	— 7.58	7.53
Az	— 15.01	15.05
	100.03	100.00

l'espoir de préparer des corps définis et d'en déterminer la composition exacte, et je n'aurais pas parlé de cette substance si l'attention portée aujourd'hui sur le chloral ne m'obligeait à prendre date pour ces premières études. J'espère les terminer prochainement.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

De l'influence de l'eau sur les doubles décompositions salines et sur les effets thermiques qui les accompagnent, par M. C. MARIGNAC (1).

Toutes les expériences ont été faites en mêlant les deux liquides amenés à une même température et en constatant la variation de celle-ci au moyen de thermomètres très-sensibles. C'est le seul moyen de mesurer les effets thermiques produits dans des réactions semblables, qui n'en déterminent que d'une très-faible intensité.

I. Le mélange de l'eau à une solution renfermant un seul corps (sel ou acide) donne lieu à une variation de température correspondant à une absorption ou à un dégagement de chaleur qui, le plus souvent, ne dépasse pas 0°,2 pour des solutions à 1/10 (2), et qui diminue rapidement pour des liqueurs plus étendues. Elle se réduit à peu près au quart pour la dilution à 1/20, à 1/16 pour des solutions à 1/40, et devient, par conséquent, à peu près négligeable au-dessous de cette limite.

Cette règle n'est pas absolue. Ainsi, pour l'acide sulfurique, l'effet thermique produit par la dissolution va en croissant à mesure que les solutions sont plus étendues. Je l'ai trouvé de 92, 135, 185 et 255 calories par équivalent (49), suivant que la solution est à 1/10, 1/20, 1/40 ou 1/80.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1180.

(2) L'auteur entend par solutions à 1/10, 1/20, 1/40, des liqueurs renfermant 1 gramme du corps dans un volume de 10, 20, 40 centimètres cubes.

Ce fait singulier prouve qu'il est impossible de négliger l'influence de la dilution, même en opérant avec des liqueurs fort étendues.

II. Le mélange des solutions de deux sels non susceptibles de se décomposer donne lieu à un effet thermique d'un ordre généralement inférieur à celui qui résulterait de la simple dilution de ces solutions. Il y a plus souvent dégagement de chaleur quand les deux sels n'exercent probablement aucune action l'un sur l'autre, et absorption de chaleur dans le cas où ils sont susceptibles de former un sel double.

Quelquefois l'effet thermique est beaucoup plus considérable; ainsi dans le mélange des sulfates alcalins avec l'acide sulfurique, qui détermine une absorption de chaleur considérable.

III. La dilution, par un égal volume d'eau, de la solution renfermant un mélange de deux sels non susceptibles de se décomposer réciproquement donne lieu, en général, à un effet thermique très-faible, sensiblement égal à la somme des effets produits par la dilution des deux sels pris séparément et décroissant rapidement à mesure que les solutions sont plus étendues. Une exception s'observe dans la dilution des bisulfates alcalins, qui donne lieu à un dégagement de chaleur considérable et croissant rapidement à mesure que la dilution augmente. Pour le bisulfate de soude l'effet thermique passe de + 58 calories par équivalent, pour une solution de 1/10, à + 525 pour une solution à 1/80.

IV. Le mélange de deux solutions salines, ou d'un sel et d'un acide, susceptibles de se décomposer sans donner lieu à un produit insoluble, donne lieu à des effets thermiques plus ou moins considérables, dont l'auteur n'a pas encore poursuivi l'étude par suite des difficultés qu'il y a à les dégager des effets complexes résultant de la dilution des solutions employées.

Ces expériences préliminaires prouvent que l'effet thermique varie considérablement avec ce degré de dilution, d'où l'on peut conclure que l'action chimique varie dans les mêmes circonstances.

Ainsi, l'acide sulfurique agissant sur l'azotate de soude, à équivalents égaux, donne lieu à un dégagement de chaleur de 218 calories pour des solutions à 1/10, et de 539 pour des solutions à 1/80. Inversement, par l'action de l'acide azotique sur le sulfate de soude on constate une absorption de chaleur de — 1965 à — 1255 calories suivant que l'on opère sur des solutions à 1/10 ou à 1/80.

Si l'on a mélangé 1 équivalent d'acide sulfurique et 1 équivalent d'azotate de soude en solution à 1/10, et si l'on détermine les effets thermiques produits par l'addition d'eau à ce mélange, on trouve qu'ils

sont successivement de — 90, — 45, + 169 et + 338 calories, lorsqu'on porte la dilution de 1/10 à 1/20, puis à 1/40, 1/80 et 1/160. L'auteur voit dans ces résultats la preuve d'une décomposition chimique déterminée par l'addition de l'eau et croissant avec la proportion de ce liquide.

Essai d'analyse spectrale, par M. DUBRUNFAUT (1).

L'auteur émet des doutes sur la réalité des spectres multiples que l'on admet pour les gaz simples, et il se base pour énoncer ce fait sur la difficulté presque insurmontable que présenterait la préparation des gaz à l'état de pureté parfaite. Ainsi, l'hydrogène et l'oxygène les plus purs qu'on puisse obtenir donnent toujours, outre leurs spectres propres, les raies ou les bandes caractéristiques de l'azote. On peut d'ailleurs constater la présence de l'azote dans l'hydrogène réputé pur en y faisant passer l'étincelle d'induction : il se produit de l'ammoniaque. On décèlera par le même moyen la présence de l'azote dans l'oxygène : il se forme des vapeurs rutilantes. L'auteur conclut de là que si l'on a obtenu pour l'hydrogène quatre spectres différents, en opérant à des températures variables, cela tient à des impuretés dans ce gaz. L'hydrogène serait parfaitement défini par l'une des trois raies α, β et γ.

L'auteur se sert d'une bobine Ruhmkorff et, pour pouvoir observer ces étincelles dans les tubes même avant d'avoir déprimé les gaz, il ne donne au filet capillaire de ces tubes qu'une longueur de 2 à 3 centimètres, et il place les électrodes entre lesquelles éclate l'étincelle à une distance inférieure à 5 centimètres au plus.

Les tubes sont munis d'un ou de deux robinets en verre qui gardent bien le vide ; on les charge par une circulation du gaz assez longtemps prolongée pour que le balayage soit parfait. Outre ces précautions, on recharge les tubes à diverses reprises avec les gaz épurés, après y avoir fait le vide.

Sur les inexactitudes des déterminations faites par MM. Favre et Silbermann au moyen du calorimètre à mercure, par M. J. THOMSEN (2).

L'auteur a déterminé la chaleur dégagée dans plusieurs réactions chimiques, et il a comparé ses résultats aux chiffres obtenus par MM. Favre et Silbermann avec leur calorimètre à mercure. Ces chiffres qui sont, d'après l'auteur, exacts à une unité près, diffèrent nota-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1245.
(2) *Deutcshe Chemische Gesellschaft*, t. II, p. 701, n° 19, 1869.

blement de ceux de MM. Favre et Silbermann, et l'auteur pense qu'il ne faut pas avoir une trop grande confiance dans les déterminations faites avec le calorimètre à mercure. L'auteur, en déterminant la chaleur dégagée par la combinaison d'une molécule d'hydrate de sodium avec les acides, a employé 200 à 400 molécules d'eau, dont la moitié se trouvait avec la soude, et l'autre moitié avec l'acide. Dans l'étude de la chaleur absorbée par la dissolution des sels dans l'eau, il a employé 400 molécules d'eau pour une molécule du sel.

Chaleur dégagée par la combinaison de NaHO *avec les acides.*

			Fabre et Silbermann.	Thomsen.
1	molécule	d'acide chlorhydrique	151 (1)	137
»	»	bromhydrique	152	137
»	»	iodhydrique	151	137
»	»	nitrique	153	136
»	»	formique	133	132
»	»	acétique	136	132
»	»	pyrophosphorique	156,5	148
»	»	métaphosphorique	155	145
1/2	»	» sulfurique	148	157
1	»	» oxalique	137,5	141
»	»	tartrique	126,5	126.5
»	»	citrique	132	127

Chaleur latente de dissolution.

	Favre et Silbermann.	Thomsen.
$KAzO^3$	— 71	— 84
$NaAzO^3$	— 40,5	— 50,6
$Am.AzO^3$	— 53	— 63
KCl	— 39	— 44
NaCl	— 5	— 12
AmCl	— 35	— 39
KBr	— 45	— 51
KI	— 48,5	— 51
K^2SO^4	— 61,5	— 64
Am^2SO^4	— 15	— 24

Chaleur de neutralisation des bases par les acides sulfurique et chlorhydrique.

	Favre et Silbermann.	Thomsen.
Na^2O	14	38,5
K^2O	8,5	38
Am^2O	23	36
MgO	24	35
MnO	17	36
FeO	21	36
ZnO	43	36
CoO	28	36
NiO	30	35
CuO	26	35

(1) Ces chiffres représentent des centaines de calories.

CHIMIE MINÉRALE.

Faits pour servir à l'histoire des corps sulfazotés, par MM. Ad. CLAUS et S. KOCH (1).

Si l'on mélange des solutions neutres de nitrite de potassium et de sulfite de potassium, on voit après quelque temps le liquide se troubler et déposer des aiguilles fines; la solution prend en même temps une réaction alcaline qui augmente à mesure que la cristallisation s'avance. En employant des dissolutions concentrées, la cristallisation se fait déjà après une à deux minutes, le liquide se prend presque en masse et la température monte souvent au-delà de 80°. Dans le cas de dissolutions étendues, le dépôt se fait très-lentement et il exige souvent plusieurs semaines pour être complet; la solution prend également une réaction alcaline. Les cristaux qui se déposent ne sont pas toujours un corps homogène, mais souvent des mélanges de plusieurs combinaisons dont la séparation est très-difficile ou même impossible. Pour obtenir un produit unique, il faut employer un très-grand excès de sulfite de potassium (4 mol. pour 1 mol. de nitrite).

Les auteurs dissolvent 100 gr. de potasse dans 200 à 250cc d'eau, et ajoutent à cette solution, après l'avoir neutralisée avec de l'acide sulfureux, 25 gr. d'azotite de potassium dissous dans 100cc d'eau. La cristallisation commence après 2 ou 3 minutes et augmente rapidement; on sépare les cristaux avant que le dépôt soit complet, pour empêcher leur décomposition par suite d'une trop grande élévation de température. Le corps ainsi obtenu ne peut être purifié par cristallisation, parce que l'eau le décompose; comprimé entre des doubles de papier, il renferme

$$K^4AzHS^4O^{12} + 3H^2O = 4\left(S\begin{matrix}OK\\O^2\end{matrix}\right)'.AzH + 3H^2O$$

et sa formation est exprimée par la formule :

$$4(K^2SO^3) + KAzO^2 + 3H^2O = 5(KHO) + K^4HAzS^4O^{12}.$$

Les auteurs admettent dans cette formule l'azote pentatomique et le groupe monatonique $S\begin{matrix}OK\\O^2\end{matrix}$; ils nomment ce sel le *tétrasul fammoniate de potassium.*

Ce corps est très-instable; il se décompose même à l'état sec,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLII, p. 336. Décembre 1869.

plus facilement en présence de l'eau ; les alcalis le rendent plus stable, mais en le chauffant avec une solution alcaline, on le décompose en sulfate et en un sel nouveau (voyez plus loin). Les acides le décomposent également; il y a formation d'acide sulfurique et tout l'azote passe à l'état d'ammoniaque; on provoque une décomposition analogue en chauffant le sel cristallisé; le sel sec (il perd son eau de cristallisation entre 100 et 120°), fournit à 200° du sulfate de potassium, du sulfate d'ammonium, de l'azote et de l'acide sulfureux. La distillation avec de la chaux sodée fournit tout l'azote à l'état d'ammoniaque.

La décomposition du tétrasulfammoniate de potassium par l'eau ou les alcalis donne naissance à du sulfate de potassium et au *trisulfammoniate de potassium* $3\left(S\begin{smallmatrix}OK\\O^2\end{smallmatrix}\right).AzH^2$ (sulfammoniate de potassium de M. Fremy), d'après l'équation :

$$4\left(S\begin{smallmatrix}OK\\O^2\end{smallmatrix}\right)AzH + H^2O = 3\left(S\begin{smallmatrix}OK\\O^2\end{smallmatrix}\right)AzH^2 + KHSO^4.$$

Le nouveau sel forme des aiguilles insolubles dans l'eau froide; il peut être dissous sans décomposition dans des solutions alcalines et il cristallise de ces solutions en longues aiguilles. L'eau les dissout vers 40°, mais elle les décompose à une température un peu plus élevée. Le sel renferme deux molécules d'eau qu'il perd vers 100° ou 110°. Le meilleur procédé pour préparer le trisulfammoniate de potassium consiste à mélanger du sulfite et du nitrite de potassium dans les proportions indiquées plus haut et de chauffer après une demi-heure au bain marie; le dépôt qui s'était formé d'abord se redissout (dans le cas contraire on ajoute de l'eau jusqu'à dissolution), et par le refroidissement le sel cristallise en belles aiguilles.

Le trisulfammoniate de potassium ne fournit pas, par la chaleur, de combinaisons oxygénées de l'azote; les produits de décomposition sont : les sulfates de potassium et d'ammonium, et les acides sulfureux et sulfurique. Les acides sulfurique et azotique le dissolvent à chaud sans dégagement de gaz en le transformant en sulfates de potassium et d'ammonium. La dissolution du trisulfammoniate de potassium dans de l'eau à 30° ou 40° donne, avec le sous-acétate de plomb, un précipité blanc qui ne paraît pas avoir une composition constante. Le nitrate d'argent ne réagit pas sur le trisulfammoniate de potassium; le nitrate mercureux est décomposé même à froid, avec formation d'une poudre noire. Les auteurs n'ont pu préparer la combinaison potasso-barytique

obtenue par M. Fremy, en traitant le sel potassique par le chlorure de baryum.

Par l'ébullition du trisulfammoniate de potassium avec de l'eau pure ou mieux avec de l'eau acidulée, on obtient du *disulfammoniate de potassium* $2\left(S\begin{smallmatrix}OK\\O^2\end{smallmatrix}\right)AzH^3$ (sulfamidate de potassium de M. Fremy) d'après l'équation :

$$3\left(S\begin{smallmatrix}OK\\O^2\end{smallmatrix}\right).AzH^3 + H^2O = KHSO^4 + 2\left(S\begin{smallmatrix}OK\\O^2\end{smallmatrix}\right).AzH^3.$$

Ce nouveau sel cristallise par le refroidissement en cristaux prismatiques à six pans qui ressemblent beaucoup aux cristaux de l'augite; sous le microscope on voit des tables hexagonales allongées. Le sel ne renferme pas d'eau de cristallisation; il supporte une température de 150° sans se décomposer; à 200° il donne du sufate de potassium, de l'ammoniaque et de l'acide sulfureux. Le disulfammoniate de potassium n'est attaqué que très-lentement par les acides concentrés; chauffé, il se transforme en sulfates de potassium et d'ammonium. Il est peu soluble dans l'eau froide; si l'on verse quelques gouttes de potasse dans sa solution saturée à chaud, la cristallisation commence presque instantanément. La solution concentrée chaude du sel est précipitée en blanc par l'acétate de plomb; le sous-acétate précipite aussi les solutions étendues; l'acide nitrique dissout ces précipités, mais le liquide se trouble après un certain temps et dépose du sulfate de plomb. Le disulfammoniate de potassium n'entre pas en double décomposition avec le chlorure de baryum.

Les auteurs ont essayé encore de préparer les acides *sulfazinique*, *sulfazotinique*, etc., de M. Fremy; ils ne sont pas arrivés jusqu'à présent à obtenir des corps purs, néanmoins ils pensent que la constitution de ces substances diffère essentiellement de celle des acides sulfammoniques. Ces sels dégagent du bioxyde d'azote par la chaleur, en présence de l'eau, de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique. En les chauffant avec de la chaux sodée, ils ne cèdent qu'une partie de leur azote à l'état d'ammoniaque, ou ils n'en fournissent pas du tout.

Sur la dissociation de l'acide sulfurique liquide, par M. DITTMAR (1).

M. Marignac a démontré que l'hydrate normal de l'acide sulfurique SH^2O^4 n'est pas stable; qu'il cède de l'anhydride sulfurique à une

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VI, p. 1, (1870), n° 1.

température de 40° et que le résidu de sa distillation possède la formule $SH^2O^4 + 1/12\ H^2O$.

L'auteur a étudié l'influence de la pression sur la décomposition de l'acide sulfurique monohydraté; il a distillé cet acide tantôt à des pressions plus faibles que la pression atmosphérique, tantôt plus fortes, et il a déterminé la composition du résidu. Il a effectué cette distillation dans une cornue munie d'un récipient soudé et mis en communication avec une pompe foulante ou avec une machine pneumatique; à cause de l'irrégularité de l'ébullition à basse pression, il était obligé de faire passer un courant très-faible mais continu d'air sec dans l'acide sulfurique. Dans les expériences à pressions supérieures à 760^{mm}, cette précaution devient inutile, et à deux atmosphères, l'acide sulfurique bout aussi régulièrement que l'eau aérée. La composition du résidu a été déterminée au moyen d'une solution titrée de soude, ou mieux en neutralisant d'abord par une quantité insuffisante et pesée de carbonate de sodium pur et en titrant l'acide resté libre.

Le tableau suivant renferme les chiffres obtenus : P est la pression en centimètres, A l'équivalent, c'est-à-dire la quantité du résidu de la distillation correspondant à 40 parties d'acide sulfurique anhydre, et T le point d'ébullition calculé d'après la pression (1).

P.	A. Déterminé par titrage avec NaHO.	A. Déterminé au moyen du Na^2CO^3.	T (1).
3 à 5	49,6 49,4		220°
2,8	—	49,41 49,53	210°
3,0	49,4	49,47	210°
35	49,5	—	290°
37	49,6	—	292°
73 à 76	49,6	—	316°
76,6 (barom.)	49,6	49,70	317°
166	—	49,88	360°
181	—	49,78	367°
214	—	49,82	382°

M. Marignac a trouvé pour la pression ordinaire 49,75.

Pour des variations assez considérables de pression A reste donc à peu près constant, cependant il paraît augmenter avec la pression, c'est-à-dire que l'hydrate $SH^2O^4+1/12H^2O$, qui possède à la pression ordinaire une si grande stabilité, paraît céder de l'eau par la distillation à basse pression, de l'anhydride sulfurique, au contraire, à forte pression.

(1) Les températures sont prises dans le mémoire suivant de M. Pfaundler.

Sur la dissociation de l'acide sulfurique liquide, par M. L. PFAUNDLER (1).

L'auteur en commun avec M. A. Poelt, en suivant une marche différente de celle de M. Dittmar, est arrivé à des résultats analogues. Au lieu de distiller l'acide sulfurique sous différentes pressions, l'auteur chauffe les hydrates H^2SO^4; $H^2SO^4+H^2O$; $H^2SO^4+2H^2O$, etc., à des températures comprises entre 0° et leurs points d'ébullition, et fait passer un courant d'air sec dans l'acide, jusqu'à ce que le résidu offre une composition constante.

La formule empirique $p=100-0,005\,t$ donne assez exactement la composition du résidu; p indique les pour cent d'acide sulfurique normal H^2SO^4, et t la température de l'expérience.

L'auteur déduit encore une formule qui permet de résoudre d'une manière différente le problème de la dissociation d'une substance AB formée par deux autres A et B.

Il établit la formule $X=100\frac{w'}{w}$ dans laquelle X indique les parties pour cent de substance non dissociée, w la chaleur dégagée par la combinaison totale de A avec B, et w' la chaleur dégagée par l'union des corps A et B à une température T située au-dessus de la limite inférieure de dissociation.

Il donne à cette équation la forme suivante :

$$X=\frac{100}{w}\left[w+(T-t)\left(\alpha C_a+\beta C_b-(\alpha+\beta)C_{a+b}\right)\right]$$

α, β et $\alpha+\beta$ étant les poids moléculaires de A, B et A+B; C_a, C_b et C_{a+b} les chaleurs spécifiques de A, B et de leur mélange entre les températures T et t.

Nous renvoyons pour le développement de ces formules au mémoire original.

Sur l'action du chlore sur le sodium, par M. J. A. WANKLYN (2).

Si l'on fait passer du chlore sur du sodium, il n'y a pas de réaction, même si ce dernier a été préalablement fondu. De même on peut agiter du sodium fondu avec du chlore sans qu'il y ait formation de chlorure.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VI, p. 66 (1870), n° 3.
(2) *Chemical News*, t. XX, p. 271.

Sur la congélation du sulfure de carbone, par **M. V. WARTHA** (1).

On obtient aisément la congélation du sulfure de carbone qui, d'après les traités de chimie, ne se solidifie qu'à — 90°, en dirigeant un courant très-rapide d'air sec à la surface de ce liquide *pur* (purifié par l'amalgame d'argent) contenu dans un vase de verre. Si l'on plonge un thermomètre dans le sulfure de carbone pendant cette opération, on voit les parois du vase et du thermomètre se recouvrir d'une croûte neigeuse, avant même que la température ne soit descendue au-dessous de 0°. Le thermomètre s'abaisse alors rapidement à — 18°, et l'on voit une masse mamelonnée blanche venir nager à la surface; le tube qui amène l'air peut même se boucher. Bientôt tout le liquide disparaît et le thermomètre commence à remonter, pour rester stationnaire à — 12° aussi longtemps qu'il y a encore du sulfure de carbone solide. Celui-ci présente donc les mêmes phénomènes que l'acide carbonique solide.

Le sulfure de carbone se conserve assez longtemps solide; à cet état il possède une odeur aromatique particulière. On peut utiliser sa formation pour produire de la glace; à cet effet, on ajoute à de l'eau contenue dans une capsule quelques centimètres cubes de sulfure de carbone et l'on y fait arriver un rapide courant d'air; l'eau se congèle bientôt, ainsi que le sulfure de carbone lui-même, si ce dernier est assez abondant; la température du mélange peut alors atteindre — 15°.

On ne réussit à congeler le sulfure de carbone dans le vide que si on le mélange d'éther.

Sur l'hydrate de soude cristallisé, par **M. O. HERMÈS** (2).

L'hydrate de soude, obtenu par l'action du froid sur une solution de soude de 1,365 de densité, forme des prismes rhombiques de 98°, tronqués sur les arêtes aiguës. Ces cristaux sont vitreux, transparents et incolores; ils commencent déjà à fondre à 6°. Cet hydrate renferme $2NaHO + 7H^2O$.

Études chimiques sur le cuivre, par **M. T. STERRY-HUNT** (3).

Des solutions des chlorures sodique, potassique, calcique, magnésique, zincique, manganeux, cobaltique, ferreux et cuprique dissolvent le chlorure cuivreux comme le chlorure argentique. La ressemblance

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 80 (1870), N° 2.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 122 (1870), N° 3.
(3) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1357.

entre l'argent et le cuivre s'étend aux oxydes : l'oxyde cuivreux possède le pouvoir de décomposer des solutions de tous les chlorures précédents, sauf ceux de sodium, de calcium avec séparation d'oxydes et formation de chlorure cuivreux. Dans le cas des chlorures de zinc et de manganèse, il se produit des oxychlorures insolubles.

L'oxyde cuivreux a été préparé, sous forme d'une poudre rouge cinabre, en chauffant doucement une solution de sulfate cuivrique mélangée de sucre de canne avec un excès de soude caustique. Cet oxyde se dissout dans une solution concentrée de chlorure de magnésium, avec séparation de magnésie hydratée et formation de chlorure cuivreux. Inversement, du chlorure cuivreux solide mis en digestion avec de la magnésie et de l'eau forme de l'oxyde cuivreux et du chlorure de magnésium.

Lorsqu'on chauffe une solution de chlorure ferreux mélangée de sel marin avec une quantité suffisante d'oxyde cuivreux, le fer se transforme en peroxyde de fer, on obtient du cuivre métallique et il reste du chlorure cuivreux en solution :

$$3Cu^2O + 2FeCl = 2Cu^2Cl + Cu^2 + Fe^2O^3.$$

L'oxyde ferreux réduit également le chlorure cuivrique.

L'oxyde cuivrique, même après ignition, est attaqué par une solution de chlorure ferreux froide :

$$3CuO + 2FeCl = Cu^2Cl + CuCl + Fe^2O^3.$$

L'insolubilité du chlorure cuivreux retarde beaucoup cette réaction, mais en présence du sel marin et avec l'aide de la chaleur la réaction est rapide et complète.

Sur quelques réactions des sels de cuivre en présence des cyanures, par M. E. SCHAER (1).

M. Schoenbein a trouvé que les sels cuivriques, même en solution très-étendue, en présence de l'acide cyanhydrique, offrent les réactions des ozonides; ils bleuissent la teinture de gayac et l'iodure de potassium additionné d'amidon. Ces deux réactions sont produites encore par des solutions concentrées de sulfate ou d'azotate de cuivre, et plus facilement en solutions plus étendues, par l'acétate ou le formiate; le percyanure brun et le cyanure vert de cuivre produisent ces réactions en se transformant en cyanure blanc, qui ne bleuit plus, en même temps qu'il se dégage de l'acide cyanhydrique. La réaction avec la teinture de gayac est tellement sensible, qu'elle permet de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* t. II, p. 730, et t. III, p. 21.

déceler moins d'un millionnième d'acide cyanhydrique dans un liquide. Du papier imprégné de teinture de gayac et d'un sel de cuivre peut servir à la recherche de l'acide prussique gazeux.

C'est par ces réactions que l'auteur a constaté que les parties des plantes qui fournissent de l'acide cyanhydrique, quand on les distille, n'en exhalent pas pendant leur vie ; que le ferment renfermé dans ces parties est altéré par la dessiccation et que c'est pour cela que, une fois séchées, elles ne donnent plus d'acide cyanhydrique à la distillation.

Les sels de cuivre, en présence de l'acide cyanhydrique, produisent encore quelques autres réactions de l'ozone ; ils transforment la brésiline en une matière rouge pourpre fluorescente, semblable au rouge de naphtaline ; ils brunissent l'acide pyrogallique et décolorent la solution de cyanine.

Les ferro- et les ferricyanures, les nitroprussiates, les sulfocyanates et les cyanates solubles bleuissent la teinture de gayac additionnée d'un sel cuivrique, et décomposent l'iodure de potassium. Le ferricyanure de cuivre à l'état sec se comporte de même, le ferrocyanure ne réagit pas sur l'iodure de potassium. La réaction avec les sulfocyanates ne le cède en rien, quant à la sensibilité, à celle avec les cyanures ; une solution de sulfocyanate qui ne colore plus les sels ferriques bleuit encore très-visiblement la teinture de gayac renfermant un sel de cuivre. On peut démontrer de cette manière que la fumée de tabac renferme du sulfocyanate d'ammonium, et que la salive contient également un sulfocyanate. Le sulfocyanate de cuivre sec bleuit la teinture de gayac et l'iodure de potassium amidonné, et décolore la solution de cyanine.

Les cyanures de méthyle, d'éthyle, et d'amyle ; l'essence de moutarde méthylique, éthylique, allylique, amylique et phénylique, et les sulfocyanates isomères d'éthyle et d'amyle bleuissent la teinture de gayac cuprifère ; la réaction est très-nette pour le cyanure d'éthyle, et faible avec l'essence de moutarde.

Les vapeurs de ces composés produisent le même effet sur du papier imprégné de la teinture. Quant aux carbylamines, l'auteur n'avait à sa disposition que la carbylamine toluique ; ce corps n'a pas d'action sur la résine de gayac en présence d'un sel de cuivre. L'iodure de potassium mélangé d'amidon et d'une trace de cuivre bleuit par les cyanures d'éthyle et d'amyle, mais pas par le sulfocyanate d'allyle. La cyanine est décolorée par le cyanure d'éthyle en présence des sels cuivriques, tandis que le cyanure d'amyle et le sulfocyanate d'allyle

sont sans action. Le bicyanure de naphtaline, l'urée, l'acide urique, l'alloxantine et le nitrate d'ammeline ne produisent aucune de ces réactions. L'alcoolat de *cochlearia officinalis* et l'extrait aqueux de la moutarde blanche, qui renferme du sulfocyanate de sinapine, bleuissent la teinture de gayac mélangée d'un sel de cuivre.

Le bleu de Prusse bleuit la résine de gayac, mais à un degré plus faible que le cyanure de cuivre; tandis que le précipité blanc obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le ferrocyanure de potassium, ou par précipitation d'un sel ferreux par le prussiate jaune, ou enfin par l'action des agents réducteurs sur le bleu de Prusse, ne produisent pas cette réaction. Les sels d'argent se rapprochent beaucoup des sels de cuivre ; l'azotate bleuit faiblement ; l'acétate produit une coloration très-intense; le cyanure également. Les cyanure et ferrocyanure de zinc, de cobalt, de nickel, de cadmium, de plomb, d'étain et de mercure ne bleuissent pas la teinture de gayac.

Sur la détermination de la formule de quelques carbonates rhomboédriques, par M. COSSA (1).

Un kilogr. d'eau saturée d'acide carbonique à 18° et 750^{mm} dissout 0,gr.115 de magnésite cristallisée; 0,gr.720 de sidérose; 0,gr.310 de dolomie, et 0,gr.075 de mésitine normales (2).

L'auteur considère la dolomie et la mésitine normales comme des combinaisons de carbonates de chaux et de magnésie, et de carbonates de magnésie et de fer. Il appuie son opinion sur ce fait que la portion du minéral dissoute dans de l'eau chargée d'acide carbonique possède la même composition que le minéral employé. Quant aux variétés de dolomie et de mésitine qui ne renferment pas les carbonates en proportions correspondantes aux équivalents, il les considère comme des mélanges de dolomie normale et de carbonate de calcium, ou de mésitine normale et de carbonate de fer.

Si ces derniers minéraux sont traités par de l'eau chargée d'acide carbonique, la portion dissoute renferme essentiellement le carbonate qui s'y trouve en excès, de sorte qu'après un nombre suffisant de traitements, le minéral restant offre la composition de la dolomie ou de la mésitine normales.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 697, n° 19, 1869.

(2) L'auteur désigne sous le nom de dolomie et de mésitine normales les espèces minéralogiques qui renferment des équivalents égaux de calcium et de magnésium, ou de magnésium et de fer.

L'analyse d'une mésitine de Brosso (1) a fourni à l'auteur les nombres suivants :

$$CO^2 = 39,96;\ FeO = 49,30;\ MgO = 8,66 \text{ et } CaO = 0,39.$$

En réduisant ces chiffres à 100 et en calculant la chaux comme magnésie, on a :

$$CO^2 = 40,705;\ FeO = 50,194;\ MgO = 9,101.$$

Au moyen d'un calcul très-simple, on trouve que le minéral renferme 45,54 p. 100 de mésitine, et 54,46 p. 100 de sidérose, chiffres qui conduisent à la formule :

$$MgO.FeO.C^2O^4 + 2(FeOCO^2).$$

Action des acides silicique et phosphorique sur l'acide borique, par M. A. VOGEL (2).

Lorsqu'on ajoute une solution de silicate de potasse à une solution d'acide borique dans un excès de potasse concentrée, on obtient un épais précipité gélatineux, blanc et opaque; si les solutions sont étendues, ce précipité ne se forme que lorsqu'on chauffe. Le précipité est de la silice pure, exempte d'acide borique.

Lorsqu'on arrose de l'acide borique cristallisé avec une solution concentrée d'acide phosphorique pur et qu'on chauffe à l'ébullition, la solution devient d'abord laiteuse, puis se dessèche en une masse terreuse blanche qui ne se vitrifie au chalumeau que si elle renferme un grand excès d'acide phosphorique. L'eau bouillante ne décompose pas cette combinaison, elle lui enlève seulement l'excès d'acide phosphorique; les acides ne l'attaquent pas, les alcalis concentrés la dissolvent. Elle renferme équivalents égaux d'acide borique et d'acide phosphorique. Chauffée avec du sodium, elle donne du phosphure de sodium et une scorie noire qui est peut-être du phosphure de bore.

Action de quelques agents sur le sulfure rose de manganèse, par M. Fr. MUCK (3).

Ce sulfure chauffé en tube scellé à 150° avec de l'eau ne se modifie pas; il se comporte de même avec l'hydrogène sulfuré et avec l'ammoniaque.

Le sulfure ammonique le transforme entièrement en sulfure vert,

(1) Ce minéral possède une densité de 3,429; sa poussière est jaunâtre. 1000 parties d'eau saturée d'acide carbonique à 16° et 758mm en dissolvent 0,115 parties; la première portion dissoute consiste totalement en carbonate de fer.

(2) *Neues Repert. für Pharmacie*, t. XVIII, p. 611. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 125.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 6.

mais non le sulfure de potassium; avec ce dernier, les parois du tube se recouvrent seulement d'un dépôt violet très-adhérent. La potasse le transforme en hydrate manganeux blanc grisâtre.

Sous la pression ordinaire cette dernière réaction se produit à froid un peu plus lentement qu'à chaud ; celle du sulfure ammonique ne se produit que lorsqu'on en emploie un grand excès.

Action du sulfure de carbone sur le perchlorure de phosphore, par **M. RATHKE** (1).

Ces deux corps régissent l'un sur l'autre d'après l'équation

$$CS^2 + 2PCl^5 = CCl^4 + 2PSCl^3.$$

Il ne se forme pas de $CSCl^2$, comme l'a annoncé M. Carius. Ce chlorosulfure est facile à reconnaître par la réaction de l'ammoniaque, qui donne naissance à du sulfocyanate d'ammonium.

L'auteur a remarqué que le chlorosulfure de carbone $CSCl^2$ s'unit à l'amylène.

CHIMIE ORGANIQUE.

Faits pour servir à l'histoire des cyanures métalliques doubles, par **M. F. GINTL** (2).

Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'ammoniaque à du ferricyanure d'argent humide, celui-ci passe du jaune orangé foncé au cramoisi sale et devient cristallin; un excès d'ammoniaque dissout ces cristaux en donnant un liquide jaune.

Le même précipité cramoisi se forme quand on verse du ferricyanure de potassium dans une solution de sel d'argent additionnée d'une quantité d'ammoniaque exactement suffisante pour avoir une solution limpide; un excès d'ammoniaque dissout le précipité en colorant le liquide en jaune. On obtient directement une pareille solution en ajoutant du ferricyanure de potassium à une solution de sel d'argent mêlée à un excès d'ammoniaque.

Un liquide de cette nature obtenu de l'une ou de l'autre manière,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 57.

(2) *Berichte der Akademie zu Wien*, t. LIX (1869). — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 702.

abandonné pendant quelque temps à lui-même, devient laiteux et dépose, surtout sous l'influence de la lumière, une poudre blanche ténue qui semble être un ferrocyanure d'argent ammoniacal; en même temps, il se dégage de l'azote. Une élévation de température détermine les mêmes effets que la lumière. Cette transformation est analogue à celle qu'a observée M. Mouthiers en faisant agir l'ammoniaque sur le ferricyanure de potassium.

En outre de ce composé, renfermant du ferrocyanure d'argent, il se dépose de petits cristaux, surtout si, sans élever la température, on active l'évaporation de l'ammoniaque. On sépare ces deux combinaisons par la décantation.

Ces petits cristaux ont la composition suivante :

$$Fe^2Cy^6 + 6AgCy + 3AzH^3 + aq \text{ ou } Fe^2Cy^{12}Ag^6 + 3AzH^3 + aq.$$

Ils sont très-brillants; vus par réflexion, ils sont brun foncé, presque noirs; vus par transparence, ils sont d'un rouge grenat magnifique; on les pulvérise assez facilement et ils donnent alors une poudre d'un rouge orangé foncé. Leur densité est de 2,42 à 2,47 à 14°,2.

Cette combinaison, qui est identique avec celle qui se forme lorsqu'on verse de l'ammoniaque sur du ferricyanure d'argent humide ou du ferricyanure de potassium dans une solution de sel d'argent ammoniacale, n'est soluble dans l'eau ni à froid ni à chaud; l'eau chaude la décompose partiellement; de l'ammoniaque qui est mise en liberté réduit le ferricyanure par une ébullition prolongée. Les acides étendus lui enlèvent toute l'ammoniaque. Les acides concentrés agissent comme sur le ferricyanure d'argent.

Les alcalis caustiques la décomposent à froid; il se produit de l'ammoniaque, de l'oxyde d'argent et du ferricyanure alcalin; une action prolongée et, mieux encore, une élévation de température déterminent la formation d'oxyde de fer, de cyanure d'argent et de potassium.

L'ammoniaque en excès dissout ce composé en donnant un liquide jaune qui, sous l'influence de la chaleur ou de la lumière, laisse déposer un ferrocyanure d'argent ammoniacal; il se dégage en même temps de l'azote. L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$6(Fe^2Cy^{12}Ag^6 + 3AzH^3 + aq.) = 9(Ag^4Cy^6Fe) + 3[(AzH^4)^4,Cy^6,Fe] + 2AzH^3 + 4Az.$$

L'ammoniaque en excès se combine avec le ferrocyanure d'argent. Pour que cette décomposition se manifeste, la présence d'un excès

d'ammoniaque n'est pas indispensable, il suffit de l'action de l'eau aidée de celle de la lumière ou de la chaleur.

La décomposition est plus profonde si l'ammoniaque en excès agit à chaud; elle est alors pareille à celle des alcalis fixes; du peroxyde de fer est éliminé et il se forme probablement $AgCy + AzH^4Cy$ qui reste en solution.

Le ferrocyanure d'argent ammoniacal sec peut être chauffé à 70-75°; au-delà de cette température, il passe au bleu et se transforme en un mélange pyrophorique gris-brun renfermant des carbures de fer, d'argent et du paracyanogène; il se produit en outre du cyanogène, de l'azote, du cyanure d'ammonium et une matière brune qui pourrait être de l'acide azulmique.

Sur une base isomérique avec le cyanhydrate d'ammoniaque, par M. H. WICHELHAUS (1).

Lorsqu'on chauffe à 180° pendant quelques heures, en tube scellé, de l'éther orthoformique avec de l'acétamide, il se produit de l'alcool et des cristaux blancs cubiques de *méthényldiacétyldiamine* en vertu de l'équation suivante :

$$CH(OC^2H^5)^3 + 2C^2H^3O.AzH^2 = 3C^2H^6O + CH\begin{matrix}AzH(C^2H^3O)\\Az(C^2H^3O).\end{matrix}$$

Chauffé avec de l'eau, ce composé fixe de l'eau, et il se forme l'acétate de la base CAz^2H^4 qui est l'*amidométhénylimide*. La méthényldiacétyldiamine est à peu près insoluble dans l'eau et l'alcool; dans la réaction où se produit cette diamine, il se forme aussi de l'éther acétique et de l'amidométhénylimide, ainsi que l'indique l'équation :

$$CH(OC^2H^5)^3 + 2C^2H^3O.AzH^2 = \underset{\text{Ether acétique.}}{2C^2H^3O.OC^2H^5} + C^2H^6O + CAz^2H^4.$$

En effet, lorsqu'on sépare les cristaux par filtration, qu'on ajoute à la lessive alcaline de l'acide chlorhydrique et du chlorure de platine, on obtient un dépôt abondant de cristaux jaune d'or; ce sel peut fournir à son tour le chlorhydrate de la base.

Ce sel de platine s'obtient encore lorsqu'on évapore au bain-marie l'acétate dont il a été question, avec de l'acide chlorhydrique, et qu'on ajoute du chlorure de platine; sa formule est $CAz^2H^4,2HCl,PtCl^4$; celle du chlorhydrate est $CAz^2H^4,2HCl$.

L'amidométhénylimide $CH\begin{matrix}AzH^2\\AzH\end{matrix}$ serait diacide.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, p. 2 (1870).

M. A. Gautier a fait connaître (Comptes-rendus de l'Académie des sciences, t. LXV, p. 472) un composé CH^5Az^2Cl, dont il exprime la constitution par la formule développée suivante : $Az\left\{\begin{matrix}CH\\AzH^4,\\Cl,\end{matrix}\right.$ l'azote étant pentatomique; cette matière se décomposant déjà au-dessous de 100° en sel ammoniac et acide cyanhydrique, on est autorisé à penser qu'elle est le sel ammoniacal de l'acide $CAzH^2Cl$ qu'a obtenu M. Gautier par l'union directe des acides chlorhydrique et cyanhydrique; elle serait isomérique avec un chlorhydrate d'amidométhénylimide ne renfermant qu'une molécule de HCl.

Ce qui prouve que l'amidométhénylimide n'est qu'un isomère du cyanhydrate d'ammoniaque, c'est qu'elle et ses dérivés ne présentent pas la réaction de l'acide prussique (1).

Sur les sulfocyanates alcooliques, par **M. L. HENRY** (2).

Quand l'iodure de cyanogène réagit sur la combinaison mercurique du mercaptan éthylique $(C^2H^5)^2Hg.S^2$, il se dégage du cyanogène libre, il se forme de l'iodure de mercure et du bisulfure d'éthyle $(C^2H^5)^2S^2$ bouillant à 150°; une partie de ce dernier se scinde en sulfure d'éthyle et soufre.

L'iodure de cyanogène se comporte donc comme l'iode libre.

Trisulfocyanate d'allyle $C^3H^5.(CAzS)^3$. Ce corps prend naissance en chauffant à 100° en vase clos une solution alcoolique de sulfocyanate de potassium avec de l'isotribromhydrine (tribromure d'allyle). L'alcool est distillé après la réaction, le résidu est traité par l'eau, et la partie insoluble est cristallisée dans l'alcool et décolorée par du charbon animal. Le trisulfocyanate d'allyle cristallise en aiguilles blanches, cassantes, inodores; il fond à 126° et se solidifie de nouveau à 115°. Il se décompose à une température plus élevée en dégageant de l'acide cyanhydrique et en laissant un résidu charbonneux. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid (1 partie à 13° exige pour se dissoudre 400 parties d'alcool). L'auteur n'a pu obtenir cette substance en partant de la trichlorhydrine.

(1) M. A. Gautier avait déjà annoncé (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 138) que le cyanhydrate d'ammoniaque éprouve une isomérie, et il avait donné aux deux isomères qu'il admet les formules :

$$Az(C - AzH^4)''' \text{ et } \underset{\underset{AzH^3}{\parallel}}{Az}(CH)'''$$

Cyanure d'ammonium — Isomère

(2) *Berichte der chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 636, n° 18, 1869.

La mono- et la dichlorhydrine fournissent avec le sulfocyanate de potassium des corps huileux, odorants.

Le *sulfocyanate de benzyle* $C^6H^5.CH^2.CAzS$ s'obtient par l'action du sulfocyanate de potassium en solution alcoolique sur le chlorure de benzyle. On distille l'alcool, on purifie le résidu par des lavages à l'eau et par des cristallisations dans l'alcool. Le sulfocyanate de benzyle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid; l'éther et le sulfure de carbone le dissolvent aisément. Il cristallise en longs prismes transparents. Son odeur est forte et pénétrante, sa saveur brûlante.

Il fond de 36 à 38°, se solidifie à 38° et bout en se décomposant partiellement à 256°; les premières portions sont incolores et cristallisent immédiatement, tandis que les dernières sont jaunes et ne se solidifient que difficilement. Il se combine violemment avec l'acide bromhydrique gazeux, formant une combinaison cristalline, insoluble dans l'éther et que l'eau décompose.

Sulfocyanate de benzyle nitré $C^7H^6(AzO^2)CAzS$. Cette substance se forme en traitant le corps précédent par l'acide nitrique fumant ou en faisant agir le sulfocyanate de potassium sur le chlorure de nitrobenzyle $C^7H^6(AzO^2)Cl$.

Les produits obtenus dans les deux réactions sont identiques.

Le sulfocyanate de nitrobenzyle cristallise dans l'alcool en petites aiguilles blanches, volatiles vers 70°, qui se décomposent déjà avant la distillation.

Note sur les acétates de mercure-monométhyle et de mercure-monéthyle, par **M. R. OTTO** (1).

Le mercure-diméthyle et le mercure diéthyle sont transformés par l'acide acétique en hydrure de méthyle ou d'éthyle et dérivés acétiques.

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Hg + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O.O\end{matrix}\right\}Hg.$$

Pour préparer *l'acétate de mercure-monométhyle*, on chauffe du mercure-diméthyle avec de l'acide acétique en vase clos à 120 ou 130°. Il cristallise de l'acide acétique bouillant en grandes tables rhombiques minces, fusibles de 142 à 143°. Il possède une odeur repoussante et persistante; il est presque insoluble dans l'eau et l'acide acétique froids, plus soluble à chaud et dans l'alcool.

Il est volatil avec la vapeur d'eau et se comporte vis-à-vis de l'acide

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VI, p. 25, 1869, n° 1.

chlorhydrique, du sulfure d'ammonium et de l'iode comme les composés aromatiques correspondants.

L'acétate de mercure-monéthyle ressemble à la combinaison méthylique et fond à 178°.

Décomposition de l'acide oxalique en solution aqueuse,
par **M. GIOV. BIZIO** (1).

L'auteur a remarqué qu'une solution très-étendue d'acide oxalique (0gr 4 par litre) se décompose complétement après un temps plus ou moins long, suivant la température, plusieurs mois en hiver, un mois en été. Cette altération, qui est due à l'action oxydante de l'air, ne se manifeste pas lorsqu'on emploie des solutions moins étendues, et l'auteur n'a pas remarqué de différence, après plusieurs années, dans le titre de la solution normale d'acide oxalique.

Sur un nouveau mode de production de l'acide monobromacétique,
par **M. W. GLŒCKNER** (2).

L'auteur a étudié l'action de l'eau, de l'alcool et des alcalis sur le bromure d'éthylène bromé ; il a pensé qu'en chauffant en tube scellé un mélange d'eau, de bromure d'éthylène et de brome il obtiendrait du bromure d'éthylène bromé ; mais le rendement est faible : ainsi, en chauffant en tube scellé du bromure d'éthylène et du brome dans la proportion de $C^2H^4Br^2$ à Br^2 avec un égal volume d'eau, un tiers seulement du bromure se transforme en bromure d'éthylène bromé :

$$C^2H^4Br^2 + Br^2 = C^2H^3BrBr^2 + BrH.$$

Le reste se décompose suivant l'équation :

$$C^2H^4Br^2 + (OH^2)^4 + Br^{10} = (CO^2)^2 + (BrH)^{12}.$$

Les meilleures proportions pour préparer le bromure d'éthylène bromé sont les suivantes : on verse dans un ballon 16 parties d'hydrate de potasse dissoutes dans 80 parties d'alcool; on refroidit à 0°; on ajoute 46 parties de bromure d'éthylène en une fois; on enlève le mélange réfrigérant; on chauffe peu à peu et on fait arriver très-régulièrement le bromure de vinyle dans 30 parties de brome.

Le bromure d'éthylène bromé est attaqué très-difficilement lorsqu'on le chauffe à 180° en tube scellé avec trois ou quatre fois son volume d'eau; après plusieurs jours, la majeure partie est encore inattaquée; il se forme une petite quantité d'un corps légèrement soluble, une matière ulmique brune et de l'acide bromhydrique.

(1) *Il nuovo Cimento* [2], t. I, p. 272. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 52.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. suppl. VII, p. 107 (1869).

Lorqu'on fait chauffer à 160-180° en tube scellé du bromure d'éthylène bromé avec de l'alcool absolu en excès, la réaction s'établit assez vite et est complète ; on obtient un liquide bromé incolore bouillant, vers 27°, de l'oxyde d'éthyle et du bromure d'éthyle; l'équation suivante rend compte de la formation de l'oxyde d'éthyle :

$$C^2H^5Br + C^2H^5.HO = (C^2H^5)^2O + BrH.$$

Le liquide bouillant vers 27°, qui est peut-être C^2H^3BrO, se combine avec le bisulfite d'ammonium en formant de beaux prismes assez solubles; sa formation est due sans doute à la réaction suivante :

$$C^2H^3Br + C^2H^5.HO + Br^2 = BrH + C^2H^5Br + C^2H^3BrO.$$

On sait que l'action de l'hydrate de potasse sur le bromure d'éthylène bromé a été étudiée par MM. Sawitsch (1), Reboul (2) et Berthelot (3); mais l'auteur, pensant que la nature des produits variait en même temps que la quantité d'alcali employée, a opéré avec une proportion d'alcali plus faible. En vue d'éclaircir cette question il a fait les deux expériences suivantes :

1° On a chauffé à 150° en tube scellé du bromure d'éthylène bromé avec de l'hydrate de baryte dans la proportion de $(C^2H^3Br^3)^2$ à $Ba''H^2O^2$ et de l'alcool; il s'est formé du bromure de baryum, du monobromacétate de baryte, de l'acétylène et de l'acétylène bromé.

2° On a mélangé du bromure d'éthylène bromé et de l'hydrate de potasse dans la proportion de $C^2H^3Br^3$ à KHO avec dix fois son volume d'alcool ; en opérant à une douce chaleur et dans des appareils remplis d'hydrogène, pour éviter l'influence de l'air, on a obtenu de l'acétylène, de l'acétylène bromé, l'isomère solide de celui-ci et de l'éthylène bibromé.

En n'excluant pas l'air, on obtient de l'acide monobromacétique.

L'auteur ayant observé que l'acétylène bromé absorbé par l'alcool se transforme rapidement à l'air en acide monobromacétique, pense que celui qui prend naissance, dans la réaction qu'il a étudiée, doit se produire en vertu de l'équation suivante :

$$C^2HBr + O + OH^2 = C^2H^3BrO^2.$$

(1) *Bulletin de la Société chimique* (1860), p. 240.
(2) *Répertoire de chimie pure*, t. IV, p. 295 et 348.
(3) *Institut* (1862), p. 219.

Sur les combinaisons éthylées du thallium, par M. Chr. HANSEN (1).

Des essais entrepris pour produire le thallium-éthyle par les moyens généralement employés pour préparer les dérivés alcooliques des métaux ayant échoué, l'auteur a pris pour point de départ le dérivé éthéré du chlorure thallique décrit par Nicklès. Cette combinaison, qui renferme $TlCl^3,C^4H^{10}O2HCl + H^2O$, s'obtient aisément en faisant passer du chlore dans du protochlorure de thallium en suspension dans l'éther anhydre; il se forme ainsi un liquide jaune fumant à l'air.

Le zinc-éthyle agit énergiquement sur ce composé; on modère la réaction en le dissolvant dans de l'éther. Le produit, qui est un liquide limpide et brunâtre, renferme probablement du thallium-triéthyle, mais l'auteur n'a pas pu l'isoler. Si l'on distille le produit, il passe entre 110 et 170°, sans qu'il s'établisse un point fixe; toutes les portions qui distillent renferment du thallium, la dernière portion en est la plus chargée. Mais si l'on traite le produit de la réaction par de l'acide chlorhydrique étendu, en chauffant légèrement, puis qu'on distille l'éther, on obtient une masse cristalline blanchâtre, qui est le *chlorure de thallium-diéthyle* $Tl(C^2H^5)^2Cl$. Ce chlorure est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; il cristallise en lamelles soyeuses; à 225° il se charbonne sans fondre; si l'on chauffe brusquement, il se décompose avec une légère explosion en produisant du chlorure thalleux et un gaz qui est un mélange d'éthylène et d'hydrure d'éthyle,

$$Tl(C^2H^5)^2Cl = TlCl + C^2H^4 + C^2H^6.$$

Ce chlorure, traité par le sulfate d'argent, donne le *sulfate de thallium-diéthyle* $[Tl(C^2H^5)^2]^2SO^4$ cristallisable en lamelles solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. *L'azotate* $Tl(C^2H^5)^2AzO^3$ s'obtient de même et ressemble au précédent.

Sur l'action de l'éthylate sodium sur l'éther oxalique, par MM. G. CRANSTON et W. DITTMAR (2).

L'oxalate d'éthyle, traité par le sodium ou le potassium, fournit à côté d'autres produits de grandes quantités d'oxyde de carbone et d'éther carbonique. Les auteurs supposent que le métal, en réagissant sur l'oxalate d'éthyle, forme d'abord un éthylate, et que ce dernier

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 9 (1870, n° 1).
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VI, p. 4 (1870), n° 1.

produit la décomposition. En effet, l'éther oxalique chauffé à l'ébullition avec de l'alcoolate de sodium liquide, obtenu par la dissolution du métal dans un excès d'alcool, se scinde en oxyde de carbone et éther carbonique, en même temps qu'il se forme une quantité notable d'éther ($C^4H^{10}O$). La réaction se fait plus régulièrement en employant de l'éthylate de sodium séché dans un courant d'hydrogène vers 180° ou 200°; ce dernier se dissout dans l'éther oxalique avec un léger dégagement de chaleur, en formant un sirop qui se prend souvent en une masse gélatineuse. En chauffant cette solution vers 80°, une réaction vive se manifeste; il se dégage de l'oxyde de carbone presque pur. En augmentant lentement la température jusqu'à 200° on obtient un liquide distillé renfermant de l'éther carbonique, de l'éther oxalique non décomposé, de l'alcool et des traces d'éther (l'éther se forme en plus grande quantité si la proportion d'éthylate employée est plus grande que 1 partie pour 8 d'éther oxalique, ou si avant de chauffer une partie n'était pas encore dissoute). Le résidu renferme de l'oxalate de sodium mélangé à un peu de formiate et une petite quantité du sel de sodium d'un acide organique complexe.

En déterminant la quantité d'éther carbonique formé et d'éther oxalique non décomposé, et en mesurant l'oxyde de carbone dégagé, les auteurs ont trouvé qu'une molécule d'éthylate de sodium peut décomposer jusqu'à 4 molécules d'éther oxalique en produisant 3 molécules d'oxyde de carbone, 3 molécules d'éther carbonique et 0,4 molécules d'alcool. L'éthylate de potassium réagit de la même manière, seulement à une température moins élevée et plus rapidement. 1 molécule d'éthylate de potassium dédouble jusqu'à 12,9 molécules d'éther oxalique avec formation de 6,20 molécules d'éther carbonique, 6,72 molécules d'oxyde de carbone et 1,6 molécules d'alcool.

Sur la bromodichlorhydrine et son produit de décomposition par la baryte, par **M. Ad. CLAUS** (1).

M. Carius a fait connaître un alcool tétratomique, *la propylphycite*, et un acide correspondant, l'acide *propylphycitique*. D'après les recherches postérieures de M. Claus, la propylphycite est de l'aldéhyde glycérique, et l'acide propylphycitique, de l'acide glycérique.

M. Carius a expliqué ces différences par le mode de préparation et de décomposition de la bromodichlorhydrine (2) suivi par M. Claus.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIII, p. 110, janvier 1870.

(2) M. Carius opère avec du brome et de la dichlorhydrine secs, tandis que M. Claus fait réagir ces substances en présence de l'eau; d'un autre côté, M. Carius décompose la bromodichlorhydrine par de la baryte alcoolique, M. Claus, au contraire, emploie une solution aqueuse de baryte.

Mais l'auteur montre que *la bromodichlorhydrine obtenue par lui est identique à celle de M. Carius*, et qu'en employant de la baryte aqueuse le produit de décomposition est le même que celui qu'on obtient avec une solution alcoolique de baryte, pourvu qu'on évite une trop grande élévation de température ou une trop grande concentration du liquide. Il est très-difficile d'obtenir la propylphycite (aldéhyde glycérique d'après l'auteur) possédant une réaction neutre; la solution aqueuse chauffée à l'air au bain-marie s'acidifie très-rapidement. Si l'on enlève l'acide formé au moyen du carbonate d'argent, on obtient une solution neutre qui devient de nouveau acide après peu de temps. L'auteur a enlevé de cette manière, trois fois, l'acide libre à la propylphycite préparée d'après les indications de M. Wolff (1), élève de M. Carius, sans pouvoir empêcher l'acidification à l'air, de sorte que ce phénomène n'est pas *dû à une impureté, mais à la propylphycite même.*

M. Wolff indique que la solution de la propylphycite dissout de la baryte en formant une solution alcaline, non précipitable par l'acide carbonique; d'après l'auteur la solution alcaline est précipitée par l'acide carbonique en même temps qu'elle prend une réaction neutre. Mais elle renferme encore de la baryte combinée à l'acide glycérique; si l'on dissout peu de baryte, la solution est d'abord alcaline, peu à peu cette réaction diminue et on arrive quelquefois à une réaction neutre. Alors l'acide carbonique ne précipite plus ; *mais aussi longtemps que la solution est alcaline, l'acide carbonique précipite du carbonate de baryum.*

M. Wolff n'est pas arrivé à préparer des sels cristallisés de l'acide propylphycitique (acide glycérique de l'auteur); d'après l'auteur on y arrive en précipitant à plusieurs reprises leur solution aqueuse par de l'alcool. Ils se trouvent mélangés à une matière sirupeuse qui empêche la cristallisation et qui reste en dissolution dans l'alcool.

Sur les produits de l'oxydation de la glycérine par l'acide azotique, par **M. W. HEINTZ** (2).

L'auteur a observé qu'indépendamment des acides glycérique et oxalique, il se forme dans l'oxydation de la glycérine de l'acide paratartrique, et les acides formique, glycolique et glyoxylique.

Pour constater la présence de l'acide formique, on sature incomplétement par la soude l'acide glycérique brut préparé d'après la méthode de M. Beilstein, et l'on soumet le liquide à la distillation; le

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XIII, p. 150.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLII, p. 325. Décembre 1869.

produit distillé réduit les sels de mercure et fournit du formiate de plomb lorsqu'on le neutralise par l'oxyde de plomb.

Pour préparer l'acide glycérique pur, on recommande de neutraliser l'acide par l'oxyde de plomb; l'acide glycérique forme du glycérate de plomb soluble, tandis que l'acide oxalique donne un sel insoluble. Mais si l'on ajoute peu à peu l'oxyde de plomb et si l'on examine séparément les précipités obtenus par saturation partielle, on trouve que les premiers précipités seulement sont formés d'oxalate de plomb, les derniers sont du paratartrate de plomb presque pur. Les précipités intermédiaires renferment les deux sels. L'auteur s'est assuré de l'identité de l'acide ainsi obtenu avec l'acide paratartrique par l'analyse et par des mesures cristallographiques de l'acide libre, ainsi que par l'analyse du sel de calcium qui renferme, séché à 140°,

$$C^4H^4CaO^6 + H^2O.$$

On pouvait supposer que l'acide paratartrique provient d'une certaine quantité de sucre contenu dans la glycérine, ou que l'acide glycérique se transforme en acide paratartrique en présence de l'acide formique et d'un agent oxydant,

$$CH^2O^2 + C^3H^6O^4 + O = C^4H^6O^6 + H^2O,$$

comme M. Carius a obtenu l'acide benzoïque par l'oxydation de la benzine en présence de l'acide formique. Mais l'auteur s'est assuré que la glycérine employée ne contenait pas de sucre et que le mélange de glycérine et d'acide formique, traité par l'acide nitrique, ne fournit pas d'acide paratartrique.

L'acide glycolique se trouve dans les dernières eaux mères du glycérate de plomb, qui renferment encore beaucoup de glycérine. Pour enlever cette dernière, il suffit de précipiter par l'alcool et de laver le précipité avec de l'alcool. La dissolution aqueuse du sel lavé à l'alcool fournit encore un peu de glycérate de plomb par l'évaporation et laisse un résidu sirupeux.

Ce dernier est précipité par l'hydrogène sulfuré et le liquide est neutralisé par la chaux; après plusieurs cristallisations du sel de calcium, on obtient du glycolate de calcium.

On pourrait encore supposer que l'acide paratartrique se forme par oxydation de deux molécules d'acide glycolique; mais l'expérience n'a pas réalisé cette vue; il se forme de l'acide oxalique et une trace d'acide glyoxylique. La formation de ce dernier acide précède donc celle de l'acide oxalique; c'est ce qui fait penser à l'auteur que l'acide

glyoxylique se trouve parmi les produits d'oxydation de la glycérine.

Pour expliquer la formation de l'acide paratartrique, l'auteur admet dans la glycérine la présence d'un alcool tétratomique $C^4H^{10}O^4$.

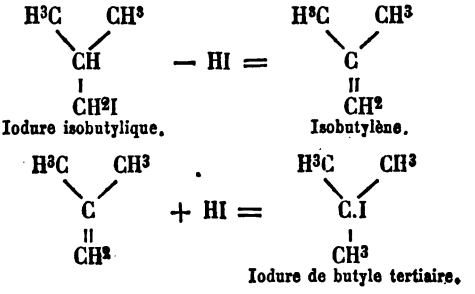
Sur la pyroxyline, par M. W. F. GINTL (1)

La pyroxyline se dissout à la température ordinaire dans l'acide sulfurique; il se forme un sirop incolore et il se dégage de l'acide nitrique exempt d'acide nitreux. La dissolution est additionnée d'eau et neutralisée avec du carbonate de baryum, en évitant toute élévation de température. Le liquide, séparé du sulfate de baryum par filtration et soumis à l'évaporation dans le vide, dépose d'abord des cristaux de nitrate de baryum, et laisse finalement une masse amorphe qui est formé du sel de baryum de l'acide sulfoconjugué de la cellulose, étudié par MM. Blondeau de Carolles et Fehling.

L'acide libre constitue un sirop très-acide qui ne précipite pas les sels de baryum.

Sur la transformation de l'alcool isobutylique en alcool pseudobutylique tertiaire (triméthylcarbinol), par M. W. MARKOWNIKOFF (2).

En chauffant l'iodure d'isobutyle (iodure de l'alcool butylique de fermentation) avec de la potasse, l'auteur a obtenu un butylène qui, combiné à l'acide iodhydrique, a fourni un iodhydrate possédant le point d'ébullition de l'iodure de pseudobutyle tertiaire de M. Butlerow. Cet iodure, traité par l'oxyde d'argent et l'eau, donne du triméthylcarbinol; les réactions se passent donc comme l'indiquent les équations suivantes :



L'auteur déduit de ces faits : I. *Dans la déshydratation des alcools,*

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 703, n° 22 (1869).
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. vi, p. 29 (1870), n° 1.

l'hydroxyle se combine à un atome d'hydrogène du carbone voisin de celui auquel il est uni, pour former de l'eau. La réaction est analogue dans le cas des iodures, bromures, ou chlorures. II. *Si les homologues de l'éthylène, qui possèdent une constitution non symétrique* (tel que le propylène $CH^3.CH.CH^2$, etc.), *se combinent à de l'eau ou aux hydracides, les éléments de ces dernières substances sont partagés entre les deux atomes de carbone non saturés de manière que l'hydroxyle ou l'halogène entre en combinaison avec le carbone qui est uni au plus petit nombre d'atomes d'hydrogène.*

Sur la transformation de l'acide angélique en acide valérique, par M. ASCHER (1).

En chauffant à 180-200° de l'acide angélique pendant huit heures avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, on le transforme complétement en acide valérique.

Faute de matière, l'auteur n'a pu établir encore si cet acide est identique avec celui qui se rencontre dans la nature; mais il est probable qu'il en est ainsi, les deux acides angélique et valérique se trouvant l'un et l'autre dans la racine d'angélique.

Sur les acides aspartique et glutamique, produits de décomposition de la légumine, de la conglutine, etc., par M. RITTHAUSEN (2).

L'auteur, en traitant la légumine de la *Vicia faba* par l'acide sulfurique étendu, et en suivant la marche indiquée dans ses mémoires antérieurs (3), a obtenu, après la cristallisation de la tyrosine et de la leucine, un sirop acide. Ce dernier a été transformé en sel de baryum, qui a été purifié par deux précipitations de sa solution aqueuse par l'alcool. L'acide isolé de nouveau du sel de baryum purifié, est un mélange cristallin d'acide aspartique et d'acide glutamique.

Pour effectuer la séparation de ces deux acides, dont le mélange avait été désigné (*loc. cit.*) sous le nom d'acide légamique, on traite le mélange à plusieurs reprises par de l'alcool bouillant à 50 ou 60 p. 100. Tandis que la totalité de l'acide glutamique se dissout, la majeure partie de l'acide aspartique reste insoluble et peut être ensuite purifiée par cristallisation dans l'eau. La solution alcoolique dépose par le refroidissement des mamelons qui, soumis au même traitement, fournissent

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 153.
(2) *Journ. für prakt. Chemie*, t. cvii, p. 218 (1869), n° 12.
(3) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. x, p. 302 (1868).

de nouveau de l'acide aspartique pur. L'acide aspartique resté dans les eaux mères aqueuses est retiré soit par l'évaporation, soit par l'ébullition avec du carbonate de cuivre. L'aspartate de cuivre se dépose presque en totalité par le refroidissement de la solution filtrée, et fournit par l'hydrogène sulfuré de l'acide aspartique pur.

L'acide aspartique cristallise en prismes rhombiques, dont la forme a été étudiée par M. G. vom Rath.

Rapport des axes	$a : b : c : = 0,7929 : 1 : 0,54333.$
Angles	$a^1 : a^1 = 122°58'$
	$a^1 : m = 111°58'$
	$m : m = 103°10'6$ (calc.)

On a observé les formes m; h^2; a^1; $e^3/^5$ et $b^3/^{10}$.

Si l'on fait cristalliser les cristaux prismatiques dans l'eau, on obtient ordinairement l'acide sous forme de lamelles rhombiques; l'acide isolé du sel de cuivre cristallise toujours sous la même forme. L'analyse de l'acide conduit à la formule

$$C^4H^7AzO^4.$$

L'acide aspartique dévie le plan de polarisation à droite. Le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide en dissolution dans l'acide nitrique faible est de + 25°,16 pour la raie jaune de la soude. M. Pasteur a trouvé pour la teinte sensible + 38°,86. — L'acide nitreux décompose l'acide aspartique avec dégagement d'azote et formation d'acide malique déviant le plan de polarisation à gauche.

L'aspartate de cuivre cristallise en fines aiguilles brillantes, bleues, réunies en faisceaux, de la formule $C^4H^5CuAzO^4 + 4\frac{1}{2}H^2O$.

L'aspartate de baryum obtenu en neutralisant l'acide libre par du carbonate de baryum, cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes de la formule $C^3H^{12}BaAz^2O^8$; c'est donc un sel acide.

L'aspartate d'argent $C^4H^5Ag^2AzO^4$ se précipite lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent à une solution aqueuse de l'acide.

Les eaux mères alcooliques de l'acide aspartique renferment de l'acide glutamique, qui cristallise lorsqu'on abandonne le résidu de la distillation de l'alcool à l'évaporation lente sur l'acide sulfurique. Il se présente, purifié par des cristallisations dans l'eau, sous forme de tétraèdres brillants du système rhombique.

Rapport des axes $a : b : c : = 0,80115 : 1 : 1,17881.$

Les trois angles du tétraèdre sont à l'arête culminante 55°,53' et aux arêtes latérales 67°,4' et 87°,9'.

Formes observées: un tétraèdre droit b^1; modifié quelquefois par le tétraèdre gauche et les faces parallèles g^1.

L'auteur avait obtenu antérieurement de l'acide glutamique en octaèdres rhomboïdaux, qui ont été mesurés par M. Werther; or, en calculant les angles de l'octaèdre correspondant au tétraèdre, M. Rath a trouvé des chiffres très-voisins des anciens.

		M. Werther.	M. Rath.
b^1b^1 à la base	—	123°,46′	124°,7′
b^1b^1 en avant	—	112°,44′	112°,56′
b^1b^1 de côté	—	93°,20′	92°,50′

L'acide glutamique possède un pouvoir rotatoire spécifique à droite de 34°,7. Son produit de décomposition par l'acide azoteux, l'acide glutique (glutanique) $C^5H^8O^5$, un homologue de l'acide malique, ne semble pas posséder de pouvoir rotatoire; cependant l'auteur ne l'affirme pas positivement, n'ayant eu à sa disposition qu'une faible quantité de matière.

Si l'on fait bouillir l'acide glutamique avec du carbonate de cuivre, le liquide aqueux dépose après quelques jours des cristaux prismatiques d'un bleu foncé, de la composition $C^5H^7CuAzO^4 + 2\ 1/2\ H^2O$.

L'acide nitrique faible, bouillant, le dissout et dépose un sel en petits cristaux bleu clair, ne renfermant que 2 molécules d'eau. Enfin le sel précipité de sa solution aqueuse par l'alcool en renferme 3.

Les anciennes indications de l'auteur (1) sur le sel de cuivre doivent donc être rectifiées.

Sur l'acide aspartique considéré comme produit de décomposition des matières azotées animales, par **M. W. KREUSLER** (2).

L'auteur a soumis la caséine du lait, l'albumine du blanc d'œuf et la vitelline (3) à l'action de l'acide sulfurique étendu. Ces trois substances se comportent essentiellement de la même façon.

On fait bouillir ces matières azotées (1 partie), avec un mélange de 3 parties d'acide sulfurique et de 6 parties d'eau, pendant huit heures; ensuite on enlève l'acide sulfurique au moyen d'un lait de chaux; on précipite la chaux en dissolution par l'acide oxalique, on neutralise l'excès de ce dernier par du carbonate de plomb, on fait passer de l'hydrogène sulfuré et on filtre. En évaporant le liquide filtré, on obtient

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique* [2], t. VIII, p. 119.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 240, 1869, n° 12.

(3) Ces matières ont été purifiées d'après les méthodes connues, dégraissées au moyen de l'éther, déshydratées avec l'alcool absolu et séchées à la température ordinaire sur l'acide sulfurique. Ce n'est que pour enlever les dernières traces d'alcool que l'auteur a employé une douce chaleur. Préparées de cette manière, ces substances sont très-friables, de sorte qu'on peut les réduire très-facilement en poudre.

d'abord des cristaux de tyrosine, ensuite une grande quantité de benzine et finalement un sirop acide incristallisable.

Ce sirop est saturé par du carbonate de baryum, la solution est évaporée et précipitée par l'alcool; le sel de baryum précipité est dissous de nouveau dans l'eau et reprécipité par l'alcool, et le même traitement est répété 4 à 5 fois. Le sel de baryum purifié est décomposé ensuite par l'acide sulfurique étendu en évitant un excès, et l'acide libre est saturé à chaud avec de l'hydrate de cuivre. Le liquide bouillant dépose, par le refroidissement, des cristaux bleus qui possèdent la composition et les caractères de l'aspartate de cuivre. L'acide isolé de ce sel de cuivre cristallise en lamelles incolores transparentes de la formule $C^4H^7AzO^4$.

Elles exigent 270 à 280 parties d'eau froide pour se dissoudre.

L'auteur n'a pas pu constater la présence d'acide glutamique parmi les produits de la réaction.

La corne, soumise au même traitement fournit également de l'acide aspartique.

Action de l'oxychlorure de carbone sur le phénol, par M. Th. KEMPF (1).

En chauffant 3 parties de phénol avec 2 parties de phosgène liquide à 140° ou 150°, et en traitant ensuite le contenu des tubes par une solution de soude étendue, on obtient un corps solide qui cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches soyeuses de la formule

$$C^{13}H^{10}O^2 = \left.\begin{matrix} C^6H^5.O \\ C^6H^5.O \end{matrix}\right\} CO,$$

et qui serait d'après cela du *carbonate de phényle.*

Ce corps fond à 78° et se sublime en longues aiguilles; chauffé, il répand une odeur aromatique agréable. La soude aqueuse très concentrée et la potasse alcoolique le décomposent en carbonates et phénates correspondants. L'acide sulfurique ne réagit qu'à chaud en dégageant de l'acide carbonique.

Si, au lieu de traiter le produit de la réaction par un alcali, on le soumet directement à la distillation, on obtient un liquide renfermant du chlore, d'une odeur piquante, qui rappelle celle de l'éther chloroxycarbonique, tandis que le carbonate de phényle reste dans la cornue. Le produit liquide est très-altérable, la soude le décompose facilement; il ne peut être distillé sans dégager de l'acide chlorhydrique. Les analyses ont toujours donné moins de chlore que

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 632, n° 18, et 740, n° 20, 1869.

n'en demande le chloroxycarbonate de phényle. Néanmoins, l'auteur pense que ce corps est contenu dans le liquide, parce que l'action de l'ammoniaque en solution éthérée lui a fourni du *carbonate de phényle* $\left.\begin{matrix}AzH^2\\C^6H^5.O\end{matrix}\right\}CO$, substance cristallisant en belles lamelles, fusibles à 141° et solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sous l'influence de la soude, elle dégage de l'ammoniaque avec formation de carbonate et de phénate de sodium. L'ammoniaque aqueuse la transforme à 140°-150° en urée et en phénol.

Sur l'acide chloroxyphénylsulfureux, par M. RAEMR-PREDARI (1).

L'auteur a préparé l'acide phénique monochloré en faisant agir à 0° le chlore sur le phénol étendu d'un peu d'eau, jusqu'à ce que l'augmentation de poids, après avoir chassé l'acide chlorhydrique dissous, correspondit à un atome de chlore. Le phénol monochloré bout de 215 à 218°, et cristallise en aiguilles à 0° qui fondent à 8°,5.

En ajoutant à 200 gr. de phénol chloré 150 gr. d'acide sulfurique fumant, on observe une élévation de température considérable; on agite souvent et on abandonne le mélange à lui-même. Après un certain temps, la totalité du liquide se solidifie en une masse cristalline radiée qui attire l'humidité de l'air. Cet acide est transformé en sel de potassium, dont la solution fournit par l'évaporation d'abord des cristaux lamellaires, ensuite des prismes plats groupés en étoile, de la formule $C^6H^3\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\\SO^3K.\end{matrix}\right.$ Ce sel est anhydre et ne se décompose qu'à 310° sans fondre.

Le sel qui cristallise ensuite forme des cristaux enchevêtrés du système monoclinique. (Angle des axes : 84°,14'; on a observé les formes suivantes: $b^1/^2$,$d^1/^2$,m et h^1; la forme $d^1/^2$ est très-développée.) Les cristaux perdent leur transparence à l'air; ils renferment

$$C^6H^4OCl.SO^3K + 2H^2O.$$

Ce sel fond à 245° en se boursouflant, et se décompose au-dessus de 300°.

L'eau mère des sels précédents renferme encore des sels très-solubles, que l'auteur n'a pu séparer.

L'auteur a chauffé du phénol chloré avec de la potasse à 190°, et a obtenu une substance qui est probablement de l'hydroquinone. Parmi

(1) *Deustche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 693, n° 19, 1869.

les produits qui prennent naissance dans l'action de la potasse sur le second et le troisième des sels de potasse décrits plus haut, l'auteur a constaté la présence de l'acide pyrogallique.

Par l'action de l'acide nitrique sur les acides sulfoconjugués du phénol chloré, il se forme plusieurs phénols chlorés nitrés; l'auteur a isolé un phénol chloré binitré, fusible à 80°,5 et se solidifiant à 68°,5.

Sur les éthers chlorés et bromés du phénol, par M. L. HENRY (1).

Lorsqu'on fait agir le perchlorure ou le perbromure de phosphore sur les éthers du phénol, les groupes CH^3O et C^2H^5O ne sont pas atteints; PCl^5 et PBr^5 agissent comme $PCl^3 + Cl^2$ et $PBr^3 + Br^2$; il se forme PCl^3 et PBr^3 qui se volatilisent, et de l'éther phénique monochloré ou monobromé; en même temps, il se dégage de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique.

Ces réactions n'ont lieu qu'à chaud; on lave les produits obtenus avec du carbonate de soude d'abord, ensuite avec de la soude caustique, on les dessèche avec du chlorure de calcium, et finalement on les rectifie. C'est ainsi qu'on a obtenu :

Méthy'phénol monochloré $C^6H^4Cl(CH^3O)$. — Cette combinaison est un liquide mobile, incolore, d'une odeur qui n'est pas désagréable et qui rappelle celle de l'éther du phénol. Elle est insoluble dans l'eau et dans les alcalis caustiques, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Densité à 9° = 1,182. Point d'ébullition = 200° (non corrigé). L'acide azotique concentré la dissout à froid, sans dégagement de gaz et de chaleur; l'eau précipite cette solution.

Ethylphénol monochloré. — Ce corps ressemble par ses propriétés extérieures au précédent. Densité à 9° = 1,106. Point d'ébullition = 210° (non corrigé).

Méthylphénol monobromé (anisol). $C^6H^4Br(CH^3O)$. — Cet éther a déjà été obtenu par différents chimistes dans diverses réactions. Celui qu'a préparé l'auteur bout à 220° (non corrigé). Densité à 9° = 1,494.

Sur les relations du mercure-phényle avec la série aromatique, par MM. E. DREHER et R. OTTO (2).

Le mercure-phényle prend naissance dans l'action de l'amalgame de sodium sur la benzine bromée (3); l'addition d'une petite quantité

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 710.

(2) *Berichte der chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 542, n° 16 (1869), et *Zeitschrift für Chemie*, nouv. série, t, VI, p. 9, n° 1 (1870).

(3) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XII, p. 153.

d'éther acétique facilite la réaction. Pour le préparer, on fait bouillir de la benzine bromée additionnée du dixième de son poids d'éther acétique et d'une certaine quantité d'essence de houille bouillant de 100 à 140°, avec de l'amalgame de sodium pâteux. Après la réaction, on décante le liquide encore chaud de la partie insoluble, on l'évapore et on purifie le résidu par cristallisation dans la benzine ou dans l'alcool. Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique décomposent le mercure-phényle en benzine et chlorure, bromure ou iodure de mercure.

Le chlore réagit comme l'indique l'équation :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}Hg + 2Cl = C^6H^5Cl + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\Cl\end{matrix}\right\}Hg.$$

Le dernier composé est transformé par une action prolongée du chlore en bichlorure de mercure et en benzine chlorée. Le brome et l'iode réagissent d'une manière analogue. *Le chlorure de mercure-monophényle* $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\Cl\end{matrix}\right\}Hg$ cristallise en tablettes rhombiques satinées, fusibles à 250°, qui peuvent être sublimées en les chauffant avec précaution. Il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool et dans la benzine froide.

Le *bromure de mercure-monophényle* cristallise comme le chlorure, il fond à 291°.

L'*iodure de mercure-monophényle*, obtenu par l'action de l'iode sur le mercure-phényle, en solution dans le sulfure de carbone, ressemble aux corps précédents; il fond entre 265 et 266° et ne s'altère pas à la lumière.

La benzine iodée qui prend naissance en même temps, bout de 184 à 185° et possède les propriétés de celle de M. Kekulé.

L'acide hypochloreux aqueux et l'anhydride hypochloreux réagissent comme le chlore libre.

L'hydrogène naissant, en agissant sur l'iodure de mercure-monophényle, donne de l'acide iodhydrique, du mercure et du mercure-diphényle; l'amalgame de sodium et le sodium provoquent une réaction analogue, mais à côté des produits signalés on obtient une matière organique brune, non encore étudiée.

Le sulfure de potassium réagit sur le bromure de mercure-monophényle suivant l'équation :

$$2(C^6H^5.Hg.Br) + K^2S = 2KBr + HgS + (C^6H^5)^2Hg.$$

L'acide nitrique étendu fournit de la benzine et du nitrate mercu-

rique ; l'acide azotique fumant donne les produits d'une décomposition plus avancée : du charbon et des dérivés nitrés de la benzine.

Les auteurs n'ont pu obtenir du mercure-phényle nitré en faisant agir l'amalgame de sodium sur la benzine bromonitrée.

L'action du soufre, à une température un peu supérieure à son point de fusion, fournit du charbon, du sulfure de mercure et des corps sulfurés parmi lesquels les auteurs ont isolé le sulfure et le sulfhydrate de phényle :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}Hg + 2S = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}S + HgS \qquad \text{et}$$

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}Hg + 2S = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}S + HgS + C^6H^4 \text{ (Voy. plus loin).}$$

Le sulfhydrate de phényle fournit un dérivé mercurique $\left.\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\Hg\end{matrix}\right\}S^2$, qui, soumis à l'action de la chaleur, se scinde en mercure et bisulfure de phényle $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}S^2$, tandis que la combinaison plombique correspondante fournit du sulfure de plomb et du sulfure de phényle. Le sel mercurique du sulfhydrate de crésyle (métabenzylsulfhydrate de M. Maerker) ne se comporte pas comme son homologue inférieur, mais il donne les sulfures de crésyle et de mercure.

Le nitrate d'argent réagit à peine sur le mercure-phényle; le permanganate de potassium amène une décomposition complexe.

L'acide acétique agit d'après l'équation

$$C^2H^3O.OH + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}Hg = C^6H^6 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O.O\\C^6H^5\end{matrix}\right\}Hg.$$

On fait bouillir le mercure diphényle avec de l'acide acétique concentré, on précipite par l'eau et on recristallise le précipité dans de l'eau bouillante.

L'*acétate de mercure-monophényle* forme de petits prismes clinorhombiques, très-brillants, fusibles à 140° et solubles dans l'eau bouillante, dans l'acide acétique, la benzine et l'alcool.

Le *formiate de mercure-monophényle*, préparé comme le corps précédent, cristallise en petites tablettes blanches, fusibles à 171°.

Le *propionate de mercure-monophényle* constitue des cristaux mal formés, qui fondent entre 165 et 166°.

L'acétate de mercure-monophényle est attaqué par l'acide chlorhydrique avec formation de bichlorure de mercure, de benzine et d'acide acétique. L'acide iodhydrique, l'acide sulfurique, l'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium réagissent d'une manière analogue.

L'hydrogène naissant donne du mercure, de la benzine et de l'acide acétique.

Si l'on fait réagir l'iode (4 atomes) sur l'acétate de mercure-monophényle (1 mol.) en solution aqueuse, on obtient de l'iodure de mercure, de la benzine iodée, de l'acide acétique et une certaine quantité d'acide iodique. Les auteurs admettent qu'il y a d'abord formation d'acétate d'iode qui, sous l'influence de l'eau, fournit de l'iode, de l'acide iodique et de l'acide acétique :

$$\underset{\text{Acétate de mercure-monophényle.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^3O.O\end{matrix}\right\}Hg} + 4I = HgI^2 + C^6H^5I + \underset{\text{Acétate d'iode.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\I\end{matrix}\right\}O} \ (^2)$$

En employant une quantité moindre d'iode (1 à 2 atomes) on obtient un précipité jaune qui est peut-être une combinaison double d'iodure, de mercure et d'acétate de mercure-monophényle.

L'acétate de mercure-monophényle fond quand on chauffe; mais à une température plus élevée, une réaction très-vive se manifeste; il y a dépôt de charbon et de mercure, et formation de benzine, d'anhydride acétique, d'acide acétique et de diphényle.

$$6\left[\left.\begin{matrix}C^2H^3O.O\\C^6H^5\end{matrix}\right\}Hg\right] = 5C^6H^6 + 6C + 3\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + 6Hg + 3O.$$

Le diphényle résulte de la condensation d'une partie de la benzine, avec dégagement d'hydrogène.

Dans le but de préparer le dibenzyle par synthèse, les auteurs ont chauffé du mercure-diphényle avec du bromure d'éthylène, vers 200°; ils ont constaté la formation de bromure de mercure-monophényle, mais il n'ont pas encore étudié les autres produits de la réaction.

Le mercure-phényle distille si on le chauffe avec précaution; mais si l'on fait passer sa vapeur à travers un tube rempli de pierre ponce et chauffé au rouge, il se forme du charbon, de la benzine, du diphényle et du mercure. On pourrait admettre que le mercure-phényle se scinde en mercure et en diphényle, et que la benzine provient d'une décomposition pyrogénée du diphényle; mais les auteurs se sont assurés que ce dernier ne subit pas d'altération sensible dans ces circonstances. Ils donnent donc pour la décomposition du mercure-phényle l'équation :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}Hg = C^6H^6 + Hg + C^6H^4$$

et pensent que le phénylène se décompose comme l'indique l'équation $4(C^6H^4) = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\} + C^6H^6 + 6C$.

Si on fait passer le dibenzyle à travers un tube rempli de pierre ponce et chauffé au rouge, il fournit du toluène et du stilbène $C^{14}H^{12}$.

En chauffant le mercure-diphényle avec du fer ou du cuivre, à la pression ordinaire ou en vase clos, les auteurs n'ont pu obtenir du fer-diphényle ou du cuivre-diphényle; mais en employant le zinc, ils ont constaté la formation d'amalgame de zinc et de zinc-diphényle. Le sodium fournit de l'amalgane de sodium et une matière brune insoluble dans la benzine.

Sur le mercure-diphényle, par M. R. OTTO (1).

M. Otto n'est pas d'accord avec son collaborateur du précédent travail sur l'interprétation de la décomposition du mercure-phényle; il propose l'équation :

$$3\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!\!>\!Hg = 6C + 5B^6H^6 + 3Hg;$$

la benzine se transforme en cédant de l'hydrogène en diphényle, comme l'a montré M. Berthelot et plus tard M. Broenner.

Si le phénylène était réellement le premier produit de la décomposition, il aurait dû se former une certaine quantité de chrysène

$$3(C^6H^4) = C^{18}H^{12},$$

substance que l'auteur n'a pas trouvée.

Le mercure-phényle s'oxyde quand on le fait bouillir avec une solution de permanganate de potassium; la solution renferme du carbonate et de l'oxalate de potassium, et un composé précipitable par l'acide chlorhydrique. Ce corps possède des propriétés acides, il se dissout dans les carbonates en dégageant de l'acide carbonique; il est insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante et peut être sublimé en petits cristaux blancs, fusibles entre 251 et 255°; sa formule est

$$C^6H^6HgO^2 = C^6H^5 - Hg - \begin{matrix}O\\H\end{matrix}\!\!>\!O.$$

Sa formation s'explique d'après l'équation :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}Hg + 16O = 6CO^2 + 2H^2O + C^6H^5 - Hg - \begin{matrix}O\\H\end{matrix}\!\!>\!O.$$

Les substances qui prennent naissance dans l'action des halogènes

(1) *Berichte der chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 641. N° 13 (1869).

sur le mercure-phényle, se forment facilement en chauffant en vase clos ce dernier corps avec du chlorure, du bromure ou de l'iodure de mercure; on peut préparer de cette manière la combinaison cyanée

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ CAz \end{matrix} > Hg.$$

L'acétate de mercure-monophényle s'obtient aussi par l'action de l'acétate de mercure sur le mercure-phényle.

En faisant réagir l'amalgame de sodium sur le bromure de benzyle on n'obtient pas de mercure-benzyle.

Remarques sur la note de M. OTTO sur le mercure-phényle, par M. E. DREHER (1).

L'auteur maintient l'explication qu'il a donnée de la décomposition du mercure-phényle par la chaleur; il croit que celle de M. Otto n'est pas probable, parce que la benzine ne fournit du diphényle qu'à une température si élevée qu'une très-grande partie se transforme en carbures plus condensés, tandis que le produit obtenu avec le mercure-phényle consistait presque entièrement en benzine et diphényle (2).

Sur le mercure-dicrésyle, par MM. DREHER et R. OTTO (3).

Le *mercure-dicrésyle* $\begin{matrix} C^6H^4 < CH^3 \\ C^6H^4 < CH^3 \end{matrix} Hg$ (4) prend naissance dans l'action de l'amalgame de sodium sur le toluène bromé $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} Br \\ CH^3 \end{matrix} \right.$; il convient d'ajouter un peu d'éther acétique pour accélérer la réaction.

Il constitue des tables rhombiques nacrées, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid et plus solubles dans la benzine à chaud, dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone. Il fond à 235°.

(1) *Berichte der chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 674, n° 18, 1869.

(2) Cependant, M. Broenner a trouvé que la benzine à l'état naissant possède une plus grande tendance à se transformer en diphényle que la benzine toute formée; ainsi il a obtenu du diphényle dans la distillation du benzoate de chaux, opération qui ne demande pas une température très-élevée. A. H.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VI, p. 19 (1870), n° 1.

(4) Les auteurs donnent à ce corps le nom de *mercure-ditolyle;* un corps de ce nom serait la combinaison mercurique correspondant à l'alcool tolylique et posséderait la formule

$$\begin{matrix} C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 \end{matrix} \right. \\ \\ C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2 \\ CH^3 \end{matrix} \right. \end{matrix} \Big\} Hg.$$

Voir, à ce sujet, la note de M. Wurtz (*Bulletin de la Société chimique* [2], t. XII, p. 87, 1869). A. H.

Le mercure-dicrésyle se comporte dans ses réactions comme son homologue, le mercure-diphényle. L'acide chlorhydrique le décompose en bichlorure de mercure et toluène. En faisant agir 2 atomes de chlore (brome et iode) sur une molécule de mercure-dicrésyle, on obtient du chlorure de mercure-monocrésyle $C^6H^4-CH^3 \atop Cl > Hg$ et du toluène chloré; l'action de 4 atomes de chlore produit du toluène chloré et du chlorure de mercure.

L'iodure de mercure-monocrésyle $C^6H^4-CH^3 \atop I > Hg$ cristallise en tablettes rhombiques satinées, fusibles à 220°. Il est soluble dans l'eau, soluble dans beaucoup d'alcool bouillant, plus soluble dans la benzine à chaud; il peut être sublimé. Le toluène iodé, qui se forme en même temps, est un liquide incolore, très-réfringent, d'une odeur d'anis, se colorant en jaune et bouillant entre 200 et 210°.

Il se solidifie au-dessous de 20° en grandes tables rhombiques. Il offre la même stabilité vis-à-vis de la potasse que le toluène chloré ou bromé.

L'acétate de mercure-monocrésyle $C^6H^4-CH^3 \atop C^2H^3O-O > Hg$ se forme par l'action de l'acide acétique sur le mercure-dicrésyle. Il cristallise en petits prismes rhombiques qui fondent à 153°.

L'alcool, la benzine et le sulfure de carbone le dissolvent, ainsi quune grande quantité d'eau bouillante. La combinaison se comporte comme l'acétate de mercure-monophényle.

Sur la sulfotolide, par M. R. OTTO et A. GRUBER. (1).

On obtient la sulfotolide en faisant passer de l'anhydride sulfurique dans du toluène; après la réaction, on verse le liquide huileux dans de l'eau, on lave la masse précipitée avec de l'eau et on la purifie par des cristallisations dans l'alcool ou la benzine.

$$3C^6H^5.CH^3 + 2SO^3 = \underset{\text{Sulfotolide.}}{\begin{matrix} C^6H^4.CH^3 \\ C^6H^4.CH^3 \end{matrix} > SO^2} + \underset{\text{Acide crésylsulfureux.}}{C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ SO^3H \end{matrix}} + H^2O.$$

La sulfotolide cristallise, dans la benzine, en prismes clino-rhombiques transparents; l'alcool l'abandonne en prismes très-courts. Elle fond de 155° à 156°; elle est peu soluble dans l'éther et l'alcool froids; l'alcool bouillant, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone la dissolvent aisément. Chauffée en petite quantité, elle se volatilise. L'acide sulfurique concentré l'attaque avec formation d'acide crésyl-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 33, 1870, n° 2.

sulfureux. L'acide nitrique fumant la dissout sans altération; un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique la transforme en dérivés nitrés cristallisables. La potasse alcoolique ne l'altère pas à 160°.

La sulfotolide, traitée à la lumière solaire par le chlore donne du chlorure de sulfuryle et des dérivés chlorés du toluène; à la lumière diffuse, il distille un liquide aromatique qui dépose quelques lamelles cristallines d'une substance fusible au-dessus de 300° et renfermant 47,7 p. c. de chlore.

La partie liquide est volatile au-dessus de 200° et est à peine attaquée par la potasse alcoolique. Elle renferme 45,3 à 45,7 p. c. de carbone, 3,9 à 4,4 p. c. d'hydrogène et 38,9 p. c. de chlore, nombres qui correspondent à peu près à la formule $C^{14}H^{12}Cl^2SO^2,Cl^2$. — Le perchlorure de phosphore réagit sur elle comme le chlore libre.

Sur l'action de l'iode sur la thiobenzamide, par M. A. W. HOFMANN (1).

La thiobenzamide C^7H^7AzS se forme par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le benzonitrile. Si l'on ajoute une dissolution alcoolique d'iode à une solution saturée à froid de thiobenzamide dans l'alcool, la première se décolore bientôt et du soufre est mis en liberté; on continue d'ajouter la solution d'iode jusqu'à ce que la liqueur renferme une petite quantité d'iode libre, même après une courte ébullition. Alors on verse le liquide filtré dans de l'eau. La substance qui se précipite, purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant, se présente sous forme d'aiguilles longues, blanches et brillantes, qui fondent à 20° et qui distillent sans décomposition à une température très-élevée. L'éther, le chloroforme et la benzine la dissolvent. Elle renferme $C^{14}H^{10}Az^2S$, et l'équation suivante rend compte de sa formation :

$$2C^7H^7AzS + 4I = C^{14}H^{10}Az^2S + 4HI + S.$$

Le chlore, le brome et l'acide nitrique réagissent de la même manière sur la thiobenzamide; mais l'iode est préférable, parce que la réaction, en employant les premiers agents, va facilement plus loin.

Le nouveau corps ne cède son soufre que difficilement; on peut le chauffer pendant des heures avec de l'oxyde de plomb en présence des alcalis, sans observer la formation de sulfure de plomb; ce n'est qu'après une ébullition de plusieurs jours avec la soude alcoolique que le soufre est éliminé; en même temps, il se dégage de l'ammoniaque et il

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 645 (1869).

se forme de l'acide benzoïque. L'acide nitrique, d'une concentration moyenne, et l'acide chlorhydrique n'altèrent pas le corps à 150°. L'acide sulfurique concentré le dissout à une douce chaleur; l'eau le reprécipite de cette solution.

En le traitant en solution alcoolique par du zinc et de l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène sulfuré; après 10 à 12 heures l'action est complète; on ajoute alors de la potasse en excès, on décante la couche supérieure, on l'évapore et on reprend le résidu par l'éther. La solution éthérée, agitée avec de l'acide chlorhydrique, cède la base à ce dernier, et le chlorhydrate se sépare, quand on évapore le liquide aqueux, sous forme d'une huile qui se solidifie bientôt. La base libre se précipite à l'état huileux par l'addition d'ammoniaque à la solution du chlorhydrate; mais elle cristallise après quelque temps; en même temps le liquide est rempli de lamelles irisées.

Le chlorhydrate renferme $C^{14}H^{14}Az^2.HCl$ et le chloroplatinate, qui cristallise, $(C^{14}H^{14}Az^2.HCl)^2 + PtCl^4$.

La base nouvelle a pris naissance d'après l'équation :

$$C^{14}H^{10}Az^2S + 6H = H^2S + C^{14}H^{14}Az^2.$$

Elle fond à 71°. Sa solution alcoolique possède une réaction alcaline bien prononcée. L'acide sulfurique la carbonise avec dégagement d'acide sulfureux.

Son nitrate cristallise en tables hexagonales.

Par une hydrogénation plus prolongée, elle pourrait donner de la benzylamine; mais l'auteur n'est pas encore parvenu à réaliser cette transformation.

La nouvelle base est isomérique avec l'éthényle-diphényldiamine

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ (C^6H^5)^2 \\ H \end{matrix}\right\} Az^2$$

que l'auteur a obtenue par l'action du chlorure de phosphore sur un mélange d'aniline et d'acide acétique (1).

Synthèses d'acides aromatiques, par M. Th. ZINCKE (2).

Synthèse de l'acide phénylacétique (*α-toluique*). En traitant un mélange de benzine bromée et d'acide monochloracétique par de l'argent ou du cuivre en poudre, l'auteur n'a pas pu constater la formation d'un acide aromatique. Mais en chauffant de l'éther monochloracétique

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. VI, p. 163 (1866).
(2) *Berichte der chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 737, n° 20, 1869.

avec du bromure de phényle et du cuivre vers 180 ou 200°, il a obtenu l'acide α-toluique. Le contenu des tubes a été épuisé à l'éther, le résidu de la distillation de ce dernier a été saponifié par la potasse alcoolique et l'alcool a été chassé par l'évaporation. Le liquide filtré a donné avec l'acide chlorhydrique un précipité d'acide impur; l'acide purifié, étant combiné à plusieurs reprises à la baryte et reprécipité, constitue des lamelles larges, fusibles à 76° et sublimables à une température plus élevée.

Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud; la solution bouillante se trouble en déposant des gouttelettes huileuses qui s'agglomèrent après un certain temps pour donner des cristaux. Le sel d'argent est un précipité blanc peu soluble dans l'eau bouillante et cristallisant en petites lamelles.

L'acide fournit par l'oxydation les acides carbonique et benzoïque.

Les expériences de l'auteur sur la synthèse de l'acide phényl-propionique par l'action du cuivre sur un mélange d'acide chloropropionique et de bromure de phényle n'ont encore abouti à aucun résultat. L'auteur a encore essayé d'arriver à l'acide α-phénylpropionique

$$C^6H^5.CH^2.CH^2.COOH,$$

en traitant le chlorure de benzyle par le cuivre en présence de l'acide ou de l'éther monochloracétique.

Cette réaction donne lieu à un abondant dégagement d'acide chlorhydrique et à la formation d'un corps résineux, incolore, cassant, presque insoluble dans l'alcool bouillant et peu soluble dans l'éther. Cette substance, dont la composition correspond à la formule C^7H^6, se forme aux dépens du chlorure de benzyle seul; en effet, en chauffant dans une fiole du chlorure de benzyle, on voit à une certaine température se manifester une réaction très-violente accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique. Le contenu de la fiole devient solide; l'éther ou la benzine en extraient la résine dont on vient de parler.

Sur l'action de l'oxychlorure de chrome sur les hydrocarbures de la série aromatique, par **M. CARSTANJEN** (1).

Les substances organiques traitées par l'oxychlorure de chrome CrO^2Cl^2 pur s'enflamment, se charbonnent ou forment des produits résineux. L'acide acétique, que l'oxychlorure n'attaque ni à froid ni à 100°, sert à le diluer.

L'auteur nomme, pour abréger, solution d'oxychlorure de chrome

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 632.

une dissolution de ce composé dans deux volumes d'acide acétique cristallisable.

Action sur la benzine. — On ajoute de cette solution à de la benzine dissoute dans un égal volume d'acide acétique cristallisable, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction, et on a soin d'agiter continuellement. Le produit de cette réaction, qui est très-violente, est additionné d'eau, et la solution verte est agitée avec de la benzine qui dissout de la quinone trichlorée, formée en vertu de l'équation

$$4CrO^2Cl^2 + C^6H^6 = C^6HCl^3O^2 + 2Cr^2O^3 + 5HCl.$$

Si l'oxychlorure renferme du chlore, il se forme un peu de quinone tétrachlorée.

Action sur la naphtaline. — On met de la naphtaline en suspension dans de l'acide acétique cristallisable, et on y ajoute avec précaution la solution d'oxychlorure de chrome; la réaction, d'abord violente, s'affaiblit peu à peu et le contenu du vase se prend en une masse vert jaunâtre qui, convenablement traitée, fournit de la naphtoquinone dichlorée; l'équation suivante rend compte de sa formation :

$$4CrO^2Cl^2 + C^{10}H^8 = C^{10}H^4Cl^2O^2 + 2Cr^2O^3 + 4HCl + 2Cl.$$

Si la naphtaline n'est pas en excès, on peut constater la présence du chlore; dans le cas contraire, il se forme des naphtalines chlorées.

Action sur l'anthracène. — Il se produit dans ce cas de l'anthraquinone dichlorée :

$$4CrO^2Cl^2 + C^{14}H^{10} = C^{14}H^6Cl^2O^2 + 2Cr^2O^3 + 4HCl + 2Cl,$$

n même temps prend naissance de l'anthraquinone non chlorée.

Action sur le toluène. — Il se produit de l'acide benzoïque, et la réaction présente les trois phases suivantes :

$$C^6H^5.CH^3 + 2CrO^2Cl^2 = C^6H^5.COCl + 3HCl + Cr^2O^3;$$

$$C^6H^5.COCl + CH^3.COOH = \left.\begin{matrix}C^6H^5.CO\\CH^3.CO\end{matrix}\right\} O + HCl;$$

enfin l'anhydride mixte acéto-benzoïque dont l'auteur a constaté la présence, réagissant sur l'eau, produit de l'acide benzoïque.

Action sur le xylène. — Le xylène qui est, comme on sait, un mélange d'isoxylène et de xyène, produit de l'acide toluique (point de fusion, 173°) et de l'acide téréphtalique. C'est l'isoxylène qui fournit de l'acide isotoluique et le xylène de l'acide téréphtalique.

Action sur le mésitylène. — Le mésitylène pur, préparé avec de l'acétone, étant presque tout à fait insoluble dans l'acide acétique cristallisable, l'action de la solution d'oxychlorure de chrome est très-violente,

et on ne doit ajouter celle-ci que goutte à goutte pour éviter les explosions; il se forme un anhydride qui paraît être l'anhydride mésitylénique.

Action du chlorure de benzoyle sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, par M. C. A. HEINTZ (1).

Si l'on chauffe à 110° pendant douze heures du chlorhydrate d'hydroxylamine sec avec deux fois son poids de chlorure de benzoyle, il se dégage HCl et la masse brunit. Le résidu étant épuisé par l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il ne cède plus d'acide benzoïque (quelquefois il se répand une odeur d'essence d'amandes amères), forme à chaud une huile rougeâtre qui se concrète en une masse transparente brune, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le carbonate de soude dissout facilement la majeure partie de ce produit et la solution donne avec l'acide chlorhydrique un précipité floconneux blanc et volumineux. C'est la *dibenzhydroxamide* $Az(C^7H^5O)^2OH$, qu'on purifie par l'alcool. Elle se dissout aussi dans le sulfure de carbone, le chloroforme et la benzine. Ses solutions, qui ont une réaction acide, l'abandonnent en aiguilles brillantes blanches, longues quelquefois de 2 à 3 centimètres. Elle fond à 156-158° en se décomposant et en émettant des vapeurs très-irritantes.

Les alcalis dissolvent aisément la dibenzhydroxamide, qui est isomère avec l'acide benzoyloxybenzamique; mais l'auteur n'a pas pu isoler de combinaison se prêtant à l'analyse.

Le résidu insoluble dans le carbonate de soude à froid donne par cristallisation dans l'alcool des aiguilles blanches très-légères, fusibles à 143-145° et pouvant être chauffées à 210° sans se décomposer; c'est la tribenzhydroxamide $Az(C^7H^5O)^3O$.

Ces deux dérivés sont décomposés par les alcalis bouillants, caustiques ou carbonatés, en donnant du benzoate.

Sur un nouveau mode de formation de l'acide α-crésotique, par MM. A. ENGELHARDT et P. LATSCHINOFF (2).

Les auteurs ont trouvé qu'il se forme de l'acide α-crésotique par l'action de la potasse en fusion sur le xylénylsulfite de potassium, réaction qui, d'après les belles recherches de M. Wurtz, fournit du xylénol. L'acide crésotique provient de l'oxydation de l'un des méthyles du xylénol et se trouve mélangé au xylénol brut; ce dernier est

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 733.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 712. N° 23 (1869).

traité par une solution de carbonate de sodium et le liquide aqueux est sursaturé avec de l'acide chlorhydrique. L'acide précipité possède, après plusieurs cristallisations dans l'eau, le point de fusion 147-150°; c'est donc de l'acide α-crésotique que M. Vogt a obtenu aussi par la fusion du chloroxylènylsulfite de potassium avec de la potasse.

Action de l'aldéhyde salicylique sur l'acétamide,
par **M. B. CREDNER** (1).

Si l'on chauffe de l'aldéhyde salicylique avec de l'acétamide, il se fait vers 188° une réaction très-vive, accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable. Par le refroidissement, le mélange se prend en une masse brune résineuse, qui est partiellement soluble dans une grande quantité d'alcool bouillant. Cette solution dépose par le refroidissement un corps jaune devenu tout à fait insoluble dans l'alcool. Le corps jaune fournit à l'analyse :

57,82 à 64,35 p. % C; 5,55 à 6,18 p. % H, et 7,81 à 8,01 p. % Az.

Le corps primitif, traité par l'alcool pour enlever l'excès d'aldéhyde salicylique et d'acétamide, possède une composition différente :
C = 63,27 à 68,48 p. %; H = 5,69 à 6,40 p. %; Az = 7,35 à 8,11 p. %.

Par la chaleur, il se carbonise en donnant de l'eau et une huile; la potasse le dissout facilement et les acides le reprécipitent sous forme d'un précipité rouge-brun spongieux. L'acide chlorhydrique concentré le décompose avec une coloration rouge; chauffé avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, il se dissout en rouge-brun. L'eau précipite de cette solution une substance grisâtre.

La benzamide fournit dans les mêmes circonstances un corps analogue.

Sur l'acide crésylpurpurique, par **M E. de SOMMARUGA** (2).

Le trinitrocrésylate d'ammoniaque (jaune d'aniline, jaune anglais ou jaune Victoria), purifié par cristallisation, est dissous dans l'eau et précipité par l'acide chlorhydrique. L'acide trinitrocrésylique cristallise sous forme de fines aiguilles jaune pâle, qui après purification constituent de petites écailles brillantes. Pour préparer l'acide crésylpurpurique, on fait usage du procédé décrit par M. Hlasiwetz, et on peut se servir indifféremment du sel ammoniacal ou de l'acide trinitrocrésylique libre. En mélangeant des solutions chaudes de trinitrocrésylate d'ammoniaque et de cyanure de potassium, on obtient un

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VI, p. 80 (1870), n° 3.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1869, p. 578.

liquide d'un brun pourpre foncé, qui par le refroidissement laisse déposer des croûtes cristallines. Les eaux mères fournissent encore, par évaporation, une certaine quantité de ce sel. Le sel de potasse, purifié par expression et par des cristallisations répétées, ressemble au phénylpurpurate de potasse et donne comme celui-ci une solution d'un rouge pourpre. Chauffé rapidement à l'état sec, il détone. Après dessiccation à 100°, sa composition est $C^9H^5Az^5KO^6$.

Sel ammoniacal. $C^9H^6Az^5(AzH^4)O^6$. — Un mélange de solutions concentrées de sel de potasse et de sel ammoniacal laisse déposer ce sel sous forme de cristaux indistincts, d'un brun foncé. On le purifie par des cristallisations répétées. Il est moins beau que le phénylpurpurate correspondant et se décompose plus facilement.

Sel de chaux, $C^9H^6Az^5CaO^6$ (1). — Obtenu par l'action du chlorure de calcium sur le sel de potasse : petits cristaux foncés mats; la pression leur communique un éclat métallique vert.

Sel de baryte, $C^9H^6Az^5BaO^6$. — Lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum à une solution du sel de potasse, il se forme un précipité épais, rouge-brun clair, qu'on lave avec de l'eau froide sur un filtre et qui détone en répandant une lumière verte.

Les sels d'argent et de plomb constituent des précipités brun foncé. L'acide crésylpurpurique n'a pu être obtenu à l'état libre; ses sels ont des propriétés analogues à celles de l'acide phénylpurpurique, dont il est l'homologue, car sa formule est $C^9H^7Az^5O^6$.

Suivant M. Baeyer, l'acide phénylpurpurique est $C^8H^3Az^5O^5$, et suivant M. Hlasiwetz, $C^8H^5Az^5O^6$.

En dosant l'eau que perdent le phénylpurpurate de potasse et celui d'ammoniaque lorsqu'on les chauffe au-delà de 100°, l'auteur s'est assuré que la formule de M. Hlasiwetz est exacte. En répétant les mêmes essais avec l'acide crésylpurpurique, il est arrivé à lui assigner la formule $C^9H^7Az^5O^6$, et à exprimer la réaction qui lui donne naissance par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide trinitrocrésylique.}}{C^7H^5Az^3O^7} + 3CAzH + H^2O = \underset{\text{Acide crésylpurpurique.}}{C^9H^7Az^5O^6} + CO^2 + H^3Az.$$

L'auteur a aussi constaté qu'il se produit encore un autre composé, beaucoup moins soluble que le crésylpurpurate de potasse, dans la réaction qui donne naissance à ce dernier.

(1) Ca = 20, etc.

Recherches sur l'acide pipérique,
par **MM. J. REMSEN** et **R. FITTIG** (1).

Lorsqu'on chauffe pendant quelque temps, au réfrigérant ascendant, du pipéronal avec de l'eau et de l'amalgame de sodium, on obtient trois produits distincts, bien caractérisés et faciles à séparer : l'alcool pipéronylique $C^8H^8O^3$; et deux combinaisons isomériques $C^{16}H^{14}O^6$, l'hydropipéroïne et l'isohydropipéroïne, analogues à l'hydrobenzoïne. Il se forme en outre une matière résineuse qui reste dissoute dans la solution alcaline et qui n'a pas été étudiée.

Alcool pipéronylique $C^8H^8O^3$. — Il forme des cristaux incolores, fusibles à 51°; il est peu soluble dans l'eau, d'où il se sépare à l'état liquide; l'alcool le dissout presqu'en toutes proportions. Il n'est pas volatil sans décomposition. Chauffé avec du chlorure d'acétyle, il donne un éther volatil.

Hydropipéroïne $C^{16}H^{14}O^6$. — Elle est presque insoluble dans l'eau bouillante et se sépare à l'état d'une poudre grise amorphe dans l'attaque du pipéronal. Elle est peu soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se sépare en cristaux durs et incolores, groupés en étoiles et fusibles à 202°.

L'isohydropipéroïne cristallise dans l'eau bouillante et se dissout facilement dans l'alcool, ce qui permet de la séparer facilement de son isomère. Elle cristallise en longues aiguilles asbestoïdes, fusibles d'abord à 138°, mais ensuite, après une première fusion, à 135°.

Ces deux isomères se comportent d'une manière remarquable à l'égard du chlorure d'acétyle; le premier ne se transforme que très-lentement en une masse cristalline douée de nouvelles propriétés; tandis que l'isohydropipéroïne s'y dissout facilement, pour donner après quelque temps des prismes durs et transparents. Dans cette action, il ne se forme pas d'acide chlorhydrique, et les produits qui paraissent identiques constituent un dérivé chloré $C^{16}H^{12}O^4Cl^2$.

$$\begin{matrix} C^7H^5O^2 - CH(HO) \\ | \\ C^7H^5O^2 - CH(HO) \end{matrix} + 2C^2H^3O.Cl = \begin{matrix} C^7H^5O^2 - CHCl \\ | \\ C^7H^5O^2 - CHCl \end{matrix} + 2C^2H^3OHO.$$

Cette réaction est peut-être caractéristique pour tous les composés renfermant CH(HO), c'est-à-dire pour les alcools secondaires (2).

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 97. — Voir la 1re partie par MM. Fittig et Melch; *Bulletin de la Société chimique*, t. XII (1869), p. 189.

(2) M. Amman étudie l'action du chlorure d'acétyle sur l'hydrobenzoïne. Il est à remarquer à cette occasion que l'action de l'amalgame de sodium sur l'essence d'amandes amères donne naissance à deux corps, dont l'un, fusible à 131°5, est

Le chlorure d'hydropipéroïne est insoluble dans l'eau et dans l'alcool bouillants. Une ébullition prolongée le décompose avec formation d'acide chlorhydrique. Il jaunit à 150°, fond à 198° et se décompose immédiatement après.

Les deux hydropipéroïnes se dissolvent à chaud dans l'acide azotique concentré, et l'eau sépare de cette solution une masse cristalline qui renferme $C^8H^5(AzO^2)O^5$, qui est la même pour les deux isomères, et qui est identique avec le produit de l'action de l'acide azotique de 1,20 de densité sur le pipéronal et l'alcool pipéronylique. Le nitropipéronal cristallise dans l'eau en longues aiguilles incolores, jaunissant à la lumière, presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, fusibles à 95°,5.

Le pipéronal se comporte donc vis-à-vis de l'hydrogène naissant comme les aldéhydes anisique et benzoïque, l'oxygène placé en dehors du groupement CHO n'en est pas enlevé. L'acide pipéronique se comporte d'une manière analogue; il est à peine attaqué en donnant une quantité très-faible d'un acide à sel calcique très-soluble. Il n'est donc pas probable que la constitution du pipéronal soit analogue à celle de la quinone.

Action de PCl^5 *sur le pipéronal.* La réaction, qui a lieu suivant l'équation :

$$C^7H^5O^2 - CHO + PCl = C^7H^5O^2 - CHCl^2 + PCl^3O,$$

a lieu déjà à froid, sans dégagement d'acide chlorhydrique. Le *chlorure de pipéronal* $C^8H^6O^2Cl^2$ est un liquide qui bout à 230-240°, mais en se décomposant. L'eau le décompose avec régénération de pipéronal. Si l'on fait agir sur le pipéronal un excès de perchlorure, cet excès ne réagit que si l'on chauffe; il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste dans la cornue un liquide jaunâtre qui bout vers 280° en se décomposant, et qui constitue le *chlorure de dichloropipéronal*

$$C^7H^3Cl^2O^2 - CHCl^2.$$

Les deux oxygènes situés en dehors de CHO ne sont donc pas déplacés, et l'excès de perchlorure n'agit que comme du chlore.

Le *dichloropipéronal* $C^7H^3Cl^2O^2 - CHO$, résultant de l'action de l'eau sur le chlorure précédent, est un corps solide insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans le toluène. Il s'obtient en aiguilles incolores et brillantes lorsqu'on ajoute peu à peu de l'eau à sa solution alcoolique. Il fond à 90°.

l'hydrobenzoïne de Zinin, tandis que l'autre, peu soluble dans l'eau, fond déjà à 118°. (*Note des auteurs.*)

Traité par l'eau à 100°, le dichloropipéronal donne de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et un nouveau composé $C^7H^6O^3$, d'après l'équation :

$$C^8H^4Cl^2O^3 + 2H^2O = C^7H^6O^3 + CO^2 + 2HCl.$$

Le composé $C^7H^6O^3$ est soluble dans l'eau et cristallise par la concentration en cristaux aplatis et brillants, fusibles à 150° en se colorant et se décomposant. Il est isomère avec l'acide salicylique, mais ce n'est pas un acide, car sa solution dans la soude l'abandonne par l'agitation avec l'éther. D'après sa formation et ses propriétés, il doit encore renfermer le groupe CHO et constituer l'aldéhyde de l'acide protocatéchique $C^6H^3\left\{\begin{matrix}HO\\HO\\CHO.\end{matrix}\right.$ Le chlorure ferrique colore sa solution aqueuse en vert, qui passe au rouge par l'addition de soude. Cette réaction, très-sensible, caractérise aussi l'acide protocatéchique.

La potasse fondue transforme très-nettement ce corps en acide protocatéchique; le permanganate de potasse paraît produire la même réaction, mais beaucoup moins nettement, à cause de l'oxydabilité de l'acide protocatéchique lui-même. Le composé $C^7H^6O^3$ réduit le nitrate d'argent; les auteurs n'ont pas pu obtenir de combinaison avec le bisulfite de soude, quoiqu'elle paraisse se former.

Action de l'eau et de HCl *étendu sur l'acide pypéronylique.* Cette action a lieu à 160-170°, avec production de charbon, d'acide protocatéchique; et de pyrocatéchine, de charbon et d'acide carbonique, si l'on a chauffé à 200°. Ces décompositions peuvent être représentées par les équations :

$$\underset{\text{Ac. pipéronylique.}}{C^8H^6O^4} = \underset{\text{Ac. protocatéchiq.}}{C^7H^6O^4} + C \quad \text{et} \quad C^8H^6O^4 = \underset{\text{Pyrocatéchine.}}{C^6H^6O^2} + C + CO^2.$$

Les auteurs concluent de leurs recherches que le pipéronal renferme $C^6H^5 - O - CO - CHO$; la transformation du dichloropipéronal en aldéhyde protocatéchique s'explique alors par l'équation

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\O - CO - CHO\end{matrix}\right. + 2H^2O = C^6H^3\left\{\begin{matrix}HO\\HO\\CHO\end{matrix}\right. + CO^2 + 2HCl.$$

Sur la synthèse de l'indol,
par **MM. A. BAEYER** et **A. EMMERLING** (1).

MM. Baeyer et Knop, à la suite de leurs recherches sur le groupe de l'indigo, avaient établi pour l'indol la formule

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 679, n° 19, 1869.

En admettant cette formule, il fallait, pour arriver à la synthèse de l'indol, introduire dans la benzine un groupe renfermant 2 atomes de carbone et 1 atome d'azote. Ces conditions seront remplies dans l'acide nitro-cinnamique

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH = CH - COOH \\ AzO^2 \end{matrix}$$

si on lui enlève de l'acide carbonique et 2 atomes d'oxygène.

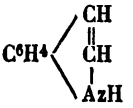
En effet, si l'on chauffe l'acide nitrocinnamique avec dix fois son poids de potasse et de la limaille de fer jusqu'à la fusion de la potasse, on obtient de l'indol. La masse fondue, dissoute dans l'eau, cède à l'éther de l'indol et un peu d'aniline, qu'on sépare au moyen de l'acide chlorhydrique étendu. L'indol est soluble dans l'eau bouillante; La solution se trouble par le refroidissement et dépose des lamelles. La solution aqueuse donne un précipité rouge avec une solution étendue d'acide azoteux. L'odeur se rapproche de celle de la naphtylamine et de l'indigo.

L'acide azocinnamique, obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide nitrocinnamique, fournit également de l'indol sous l'influence de la potasse fondante, surtout par l'addition d'un agent oxydant (peroxyde de plomb).

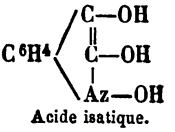
Le rendement en indol est peu considérable; les auteurs cherchent la cause de ce fait dans les considérations suivantes. La formation d'acide anthranilique et d'acide nitrosalicylique par dédoublement de l'indigo, prouve que la position relative des deux chaînes latérales de l'indol est celle de la méta-série; pour fournir de l'indol, les groupes CH.CH.COOH et AzO^2 devraient occuper la même position dans l'acide nitrocinnamique. Mais l'oxydation de cet acide démontre qu'il appartient, au moins pour la plus grande partie, à la para-série; il a fourni par l'action d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique de l'acide paranitrobenzoïque, fusible à 234° (l'acide pur fond à 240°). Ce dernier acide, soumis à l'action de l'hydrogène naissant, a donné de l'acide paramidobenzoïque, fusible à 180°, tandis que l'acide pur fond à 186°. Les auteurs laissent indécise la question de savoir si l'acide nitrocinnamique est un mélange ou s'il se produit un changement moléculaire pendant la fusion.

Cette synthèse de l'indol semble prouver que l'azote est combiné à

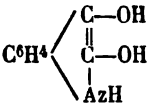
1 atome d'hydrogène; car on ne peut guère supposer que le groupe CH = CH de l'acide cinnamique se transforme à la température peu élevée que demande la réaction. Du reste, on peut formuler très-facilement l'isatine et ses dérivés en partant de la formule de l'indol :



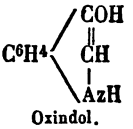
Isatine.



Acide isatique.



Dioxindol.



Oxindol.

L'isatine serait donc une quinone et le dioxindol une hydroquinone.

Sur l'indol, par M. A. BAEYER (1).

L'auteur a annoncé que l'indol peut être obtenu de deux manières : en faisant passer la vapeur de l'oxindol sur de la poussière de zinc chauffée, ou en chauffant avec de la poussière de zinc le produit jaune (2) qui se forme dans la réduction de l'indigo bleu au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

La même substance prend naissance en traitant le produit de réduction jaune, en solution alcoolique, par le zinc et l'acide chlorhydrique. De tous ces modes de préparation, le premier est le meilleur et fournit un produit plus pur que les autres. L'indol brut est traité par l'acide chlorhydrique étendu, qui enlève l'aniline formée, et dissous ensuite dans de l'eau bouillante. Par le refroidissement l'indol cristallise en lamelles qui ressemblent à l'acide benzoïque.

Pour préparer l'indol en partant de l'indigo bleu, on fait bouillir celui-ci avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il soit transformé en une poudre jaune brunâtre, et on distille le produit bien lavé avec de la poussière de zinc dans une cornue en cuivre.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.* Supplementband, VII, p. 56.
(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. X, p. 136.

L'huile obtenue est traitée par de l'acide chlorhydrique, soumise ensuite à la distillation avec la vapeur d'eau surchauffée et exposée dans une atmosphère séchée par de l'acide sulfurique. Là elle cristallise peu à peu; les cristaux sont purifiés finalement par cristallisation dans l'eau.

L'indol brut, préparé d'après ces deux méthodes, se trouve toujours mélangé à une base plus volatile et renfermant plus d'hydrogène, qui n'a pas encore été étudiée.

L'indol, C^8H^7Az, fond à 52° et se fige en une masse cristalline par le refroidissement. Il se volatilise facilement, mais ne peut être distillé sans décomposition. Il distille très-bien avec la vapeur d'eau surchauffée. L'eau bouillante le dissout assez facilement; par le refroidissement, la solution se trouble d'abord et l'indol ne cristallise qu'après un certain temps; l'eau froide le dissout très-peu. L'alcool, l'éther et les carbures d'hydrogène le dissolvent aisément. Les moindres traces d'éther suffisent pour le liquéfier. Son odeur rappelle celle de la naphtylamine. — L'indol est une base très-faible; l'acide chlorhydrique étendu ne s'y combine pas, l'acide concentré fournit une combinaison peu soluble qui donne de l'indol sous l'influence de l'eau bouillante ou des alcalis.

Si l'on ajoute à la solution aqueuse de l'indol un peu d'acide nitrique fumant étendu de beaucoup d'eau, on voit se former un précipité rouge volumineux, qui est probablement du nitrite d'indol. Le corps rouge est soluble dans l'alcool, mais il paraît se décomposer. L'indol en solution alcoolique, traité par l'acide nitreux, fournit de grandes aiguilles d'un corps rouge différent du précédent. La solution alcoolique d'indol, additionnée d'acide chlorhydrique, teint en rouge cerise le bois de pin; la coloration se transforme après peu de temps en brun rougeâtre sale. Cette réaction et celle de l'acide nitreux sur la solution aqueuse permettent de reconnaître de très-petites quantités d'indol.

Sur le baume du Pérou, par M. J. KACHLER (1).

Le baume de Pérou, qui a servi aux recherches de l'auteur, ne renfermait que du cinnamate de benzyle et une résine; tandis que M. Scharling y a trouvé de la styracine (cinnamate de styryle). Les différentes variétés que fournit le commerce paraissent donc différer dans leur composition. L'auteur croit que le baume de Pérou peut servir avan-

(1) *Berichte der chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 512, et *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 307. N° 13.

tageusement comme matière première pour la préparation de l'alcool benzylique. 100 parties de baume ont fourni à l'auteur 20 parties d'alcool benzylique, 46 parties d'acide cinnamique brut et 32 parties de résine.

Le baume de Pérou est agité à froid avec le double de son volume de potasse d'une densité de 1,2, et la masse émulsionnée est épuisée à l'éther. Le résidu de la distillation de l'éther constitue la cinnaméine brute. En la chauffant avec de la lessive de potasse (densité 1,3), jusqu'à ce que les deux couches aient disparu, on obtient par le refroidissement de la solution limpide des cristaux nacrés d'un sel de potasse.

On sépare ce dernier par compression, et on soumet l'eau mère à la distillation après y avoir ajouté de l'eau. Il passe un liquide laiteux et une huile; l'huile est séparée et le liquide aqueux est épuisé à l'éther. L'huile, à laquelle on ajoute le résidu de la distillation de l'éther, est séchée et soumise à la rectification; elle fournit de l'alcool benzylique pur passant à 204°. Au-dessus de 205°, il ne restait qu'une petite quantité du liquide.

Si l'on opère la saponification de la cinnaméine à froid, on obtient de l'acide cinnamique pur, mais une partie reste non altérée.

L'auteur a déterminé les points de fusion de mélanges variables d'acide cinnamique et d'acide benzoïque.

Acide cinnamique.	Acide benzoïque.	Points de fusion.
100 p. 100	0 p. 100	133°,3
99	1	131°,8
90	10	126°,6
80	20	118°,0
70	30	108°,2
60	40	98°,7
50	50	84°,3
40	60	87°,1
30	70	101°,4
20	80	106°,4
10	90	111°,5
1	99	118°,2
0	100	123°,3

La cinnaméine ne peut être distillée sans décomposition; la portion distillée, saponifiée par de la potasse, a fourni à l'auteur de l'alcool benzylique, les acides cinnamique et benzoïque et du stilbène $C^{14}H^{12}$, fusible à 120°,7.

La solution potassique qui a servi au traitement du baume de Pérou, et qui a été épuisée à l'éther, renferme un résidu qui se précipite mélangé d'une faible quantité d'acide cinnamique, par l'addition de l'acide

chlorhydrique. La résine purifiée par épuisement à l'eau bouillante est brune, solide, et possède une odeur faible de vanille.

Fondue avec trois fois son poids de potasse, elle fournit de l'acide protocatéchique et un peu d'acide benzoïque.

Sur les diamines dérivées des dinitronaphtanilés α et β, par M. A. de AGUIAR (1).

Lorsqu'on fait réagir l'iodure de phosphore sur de la dinitronaphtaline β en poudre, en présence de peu d'eau, il se précipite de l'iodhydrate de naphtyldiamine sous forme de petits cristaux insolubles dans ce liquide acide; la réaction a lieu en vertu de l'équation :

$$C^{10}H^{6}(AzO^{2})^{2} + 14HI = C^{10}H^{6}(AzH^{2})^{2}H^{2}I^{2} + 4H^{2}O + 6I^{2}.$$

L'iodhydrate de naphtyldiamine β n'est pas un composé très-stable, il s'altère en passant du blanc au jaune paille; exposé à une douce chaleur, il perd un équivalent d'acide.

Les cristaux appartiennent au système orthorhombique, et leur forme, ainsi que celle des autres sels dont traite ce mémoire, ont été déterminées par M. Costa (voir le mémoire pour plus de détails). Ces déterminations ont de l'intérêt, parce que la forme cristalline sert à différencier les bases isomériques.

Ce sel est soluble dans l'eau; une douce chaleur suffit pour faire rougir cette solution et pour la décomposer au bout de quelque temps. La présence de l'acide iodhydrique diminue sa solubilité, mais le rend plus stable. L'alcool dissout abondamment l'iodhydrate. Le sel sec passe au bout de quelque temps au jaune, au rouge, enfin au noir; une addition d'acide iodhydrique régénère le sel. La lumière le décompose également. Lorsqu'on chauffe le sel sec, il dégage de l'acide iodhydrique et de l'iode, il se sublime de la substance inaltérée, il distille une huile brune et il reste un résidu charbonneux.

Ce sel réduit les sels d'argent et de platine; les alcalis donnent un précipité blanchâtre qui se colore à l'air, et qui à chaud fond en se réunissant en petits globules.

L'acide oxalique n'a pas d'action à froid sur ses solutions étendues; mais si l'on concentre par évaporation, il se produit un précipité rouge dont l'éclat augmente au contact de l'air. Cette dernière réaction est très-caractéristique pour l'iodure de la base β.

Sulfate de naphtyldiamine β. $C^{10}H^{12}Az^{2}.SO^{4}$. — Lorsqu'on ajoute une solution concentrée d'iodhydrate à de l'acide sulfurique, ce sel se dé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1870), p. 27.

pose sous forme de petits cristaux; on achève la réaction en chauffant doucement. Ce sel se dissout facilement dans l'eau froide et mieux encore à chaud. Les alcalis présentent les mêmes réactions qu'avec l'iodhydrate; l'ammoniaque redissout le précipité formé. L'acide chlorhydrique concentré, l'acide azotique et même l'acide sulfurique donnent des précipités blancs qui ne sont autre chose que du sulfate.

L'acide azotique fumant noircit le liquide en formant un précipité foncé. L'hypochlorite de potasse donne un précipité bleu qui à l'air passe au rouge. Le nitrite de potasse donne immédiatement un précipité rouge cinabre insoluble même dans l'eau bouillante. Les solutions alcooliques et éthérées sont jaune-rouge.

Chlorhydrate de naphtyldiamine β, $C^{10}H^{12}Az^2.Cl^2$. — On l'obtient en décomposant le sulfate par le chlorure de baryum, ou mieux en précipitant l'iodure par l'acide chlorhydrique fumant. Ce sel ne se décompose pas avant 80°; à l'état neutre il est soluble dans l'eau; sa solubilité diminue à mesure que le liquide devient plus acide. Ce caractère est commun aux sels des deux naphtyldiamines. Lorsqu'on chauffe le chlorhydrate sec, il se dégage de l'acide chlorhydrique, un sublimé se produit et il reste un résidu charbonneux difficile à brûler.

Iodhydrate de naphtyldiamine α, $C^{10}H^{12}Az^2,I^2$. — Il dérive de la dinitronaphtaline α et ressemble au sel correspondant β; à chaud il perd de l'acide iodhydrique, mais il n'a pas été possible d'obtenir un sel avec un seul équivalent d'acide. Les cristaux appartiennent au système monoclinique. Ce sont de petites tables demi-transparentes et fragiles, donnant une poudre blanche. Lorsqu'on les chauffe, ils abandonnent d'abord de l'acide iodhydrique et de l'iode, et finissent par se décomposer totalement. Le perchlorure de fer les colore en rouge, puis en violet, enfin en noir.

Le sulfate de naphtyldiamine α est blanc, cristallisant en fines aiguilles, et ressemble au sel β. La solution aqueuse présente les caractères suivants : l'hypochlorite de potasse lui communique une belle coloration violette qu'un excès fait passer au rouge en y déterminant un dépôt de flocons de même couleur. Une goutte d'acide chlorhydrique rend au liquide sa couleur primitive; le précipité bleu devient plus foncé au contact de l'air. L'acide nitrique fumant produit une belle coloration rouge; le nitrite de potasse agit de même si la solution est étendue; mais si le liquide renferme des cristaux, ceux-ci deviennent violets, et il se forme un précipité de même couleur, mais celle-ci se fonce et passe au noir.

Le chlorhydrate de naphtyldiamine α cristallise en prismes déliés

blancs. Sa solution présente les mêmes réactions que celle du sel précédent, toutefois l'hypochlorite de potasse la précipite immédiatement en violet. Cette réaction semble être due au chlore libre, car l'eau de chlore agit de même, seulement avec plus d'énergie.

Sur l'acide anthracène-carboxylique, par MM. C. GRAEBE et C. LIEBERMANN (1).

M. Harnitzky a fait la synthèse de l'acide benzoïque au moyen de la benzine et du gaz chloroxycarbonique; M. Berthelot a contesté récemment les résultats de M. Harnitzky. Les auteurs, en partant de l'anthracène, sont arrivés à l'acide anthracène-carboxylique.

Le chlorure de carbonyle liquide réagit vers 180° sur l'anthracène; mais pour terminer la réaction, il convient de chauffer pendant 12 heures à 200°. On refroidit alors le tube, on distille l'excès du phosgène au bain-marie et on traite le contenu du tube par une solution de carbonate de sodium, qui laisse une résine non dissoute. La solution sodique donne un précipité jaune floconneux formé de petites aiguilles enchevêtrées, constituants le nouvel acide, $C^{14}H^{9}.COOH$. Cet acide est presque insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude.

L'alcool le dissout aisement et le dépose sous forme de longues aiguilles soyeuses, d'une couleur jaune clair. Il fond à 206° (dans des tubes capillaires), en se décomposant partiellement avec dégagement d'acide carbonique; mais si l'on chauffe une plus grande quantité au bain d'huile à 150°, on observe déjà la production d'un sublimé d'anthracène. La chaux sodée le scinde en acide carbonique et anthracène; ses se comportent d'une manière analogue. Ils sont presque tous solubles sels dans l'eau et dans l'alcool; le sel de baryte est blanc, celui d'argent cristallise en prismes microscopiques d'un jaune clair; il est anhydre. Il est à remarquer que, malgré l'excès du chlorure de carbonyle et la tendance de l'anthracène à former des dérivés deux fois substitués, l'acide formé est de l'acide *anthracène-monocarboxylique*. — L'acide anthracène-carboxylique en solution acétique fournit, sous l'influence de l'acide chromique, de l'anthraquinone, de l'acide carbonique et de l'eau, suivant l'équation :

$$C^{14}H^{9}COOH + O^{3} = C^{14}H^{8}O^{2} + H^{2}O + CO^{2}.$$

Sur la constitution de l'amygdaline et de la phloridzine, par M. HUGO SCHIFF (2).

Lorsqu'on fait agir un excès d'anhydride acétique sur l'amygdaline

(1) *Berichte der chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 678, n° 19, 1869.
(2) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1236.

anhydre il se dépose de la solution alcoolique des aiguilles soyeuses d'une amygdaline heptacétylée :

$$C^{12}H^{14}O^{4}\left\{\begin{array}{l}(O.C^{2}H^{3}O)^{7}\\ C^{7}H^{6}.CAz.\end{array}\right.$$

L'amygdaline ne renferme pas de benzoyle $C^{7}H^{5}O$; l'action du perchlorure de phosphore fait naître du cyanogène, du chlorobenzol et des dérivés chlorés de ce dernier, mais il ne se produit pas de chlorure de benzoyle. Si, au contraire, on traite les amygdalines benzoylées par le chlorure de phosphore, on obtient de nouveau du chlorure de benzoyle.

L'aniline n'agit qu'à la température de 160 à 180° sur l'amygdaline, et le produit montre les propriétés de la glycosanilide; sa formule est :

$$\begin{array}{l}C^{6}H^{7}\left\{\begin{array}{l}Az.C^{6}H^{5}\\ (OH)^{4}\end{array}\right.\\ C^{6}H^{7}\left\{\begin{array}{l}O\\ (OH)^{3}\\ O\end{array}\right.\\ C^{7}H^{6}\left\{\begin{array}{l}O\\ CAz\end{array}\right.\end{array}$$

Ce corps n'est pas cristallisable, il est décomposé par l'eau bouillante en aniline et en amygdaline.

L'anhydride acétique agit sur l'acide amygdalique pour donner, suivant la température, les dérivés :

$$\underbrace{C^{12}H^{14}O^{4}\left\{\begin{array}{l}(O.C^{2}H^{3}O)^{4}\\ (OH)^{3}\\ C^{7}H^{6}.CO^{2}H\end{array}\right.}_{\text{Acide tétracétylamygdalique.}} \qquad \underbrace{C^{12}H^{14}O^{4}\left\{\begin{array}{l}(O.C^{2}H^{3}O)^{7}\\ C^{7}H^{6}.CO^{2}H\end{array}\right.}_{\text{Acide heptacétylamygdalique.}}$$

Ces dérivés acétiques ne sont ni solubles ni cristallisables, ils sont décomposés par les bases faibles.

L'action de l'anhydride acétique sur la phloridzine a donné trois dérivés :

$$\underbrace{\begin{array}{l}C^{6}H^{7}O\left\{\begin{array}{l}(OH)^{4}\\ O\end{array}\right.\\ C^{6}H^{3}\left\{\begin{array}{l}O\\ O.C^{2}H^{3}O\\ O.C^{9}H^{9}O^{2}\end{array}\right.\end{array}}_{\text{Acétyl-phloridzine.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l}C^{6}H^{7}O\left\{\begin{array}{l}(OH)^{2}\\ (O.C^{2}H^{3}O)^{2}\end{array}\right.\\ C^{6}H^{3}\left\{\begin{array}{l}O\\ O.C^{2}H^{3}O\\ O.C^{9}H^{9}O^{2}\end{array}\right.\end{array}}_{\text{Triacétyl-phloridzine.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l}C^{6}H^{7}O\left\{\begin{array}{l}(O.C^{2}H^{3}O)^{4}\\ \end{array}\right.\\ C^{6}H^{3}\left\{\begin{array}{l}O\\ O.C^{2}H^{3}O\\ O.C^{9}H^{9}O^{2}\end{array}\right.\end{array}}_{\text{Pentacétyl-phloridzine.}}$$

Le premier est cristallin, les deux autres sont vitreux.

Le chlorure de benzoyle fournit la tribenzoyle-phloridzine :

$$\begin{array}{l}C^{6}H^{7}O\left\{\begin{array}{l}(OH)^{2}\\ (O.C^{7}H^{5}O)^{2}\end{array}\right.\\ C^{6}H^{3}\left\{\begin{array}{l}O\\ O.C^{7}H^{5}O\\ O.C^{9}H^{9}O^{2}\end{array}\right.\end{array}$$

c'est une poudre blanche.

Les phloridzines polyacétiques chauffées peu à peu à 200° fondent et donnent de l'acétyl-rufine :

$$C^9H^7O\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$$

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}O\\O.C^2H^3O^2\\O.C^2H^3O^2\end{matrix}\right.$$

La formule de la phlorétine se déduit facilement de la formule de la phloridzine et de celle d'un dérivé acétique, diacétyl-phlorétine :

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}(O.C^2H^3O)^2\\ \\ \\ \end{matrix}\right.$$

$$C^3H^3\left\{\begin{matrix}\\ \\ CO.OH\end{matrix}\right.$$

qu'on obtient en faisant agir l'anhydride acétique sur la phlorétine.

Recherches sur la constitution et les réactions de la tyrosine, par MM. J. L. W. THUDICHUM et J. A. WANKLYN (1).

Oxydation de la tyrosine par le bichromate de potassium. On a employé 3 grammes de tyrosine, moins de 10 grammes d'acide sulfurique, 100cc. d'eau et 8 grammes de bichromate de potassium. La réaction a été très-énergique, il s'est dégagé de l'acide carbonique et il s'est formé un précipité jaune verdâtre. Le seul acide formé dans cette oxydation est de l'acide formique. La substance insoluble possède la formule $C^9H^{11}AzO^{12}Cr^2O^3.3H^2O$; elle est soluble dans l'acide chlorhydrique sans dégagement de chlore; en la chauffant elle se boursoufle, dégage de l'acide carbonique et de l'eau, et laisse pour résidu de l'oxyde de chrome mélangé de charbon. Ce corps ne prend naissance qu'en employant une quantité insuffisante d'acide sulfurique; dans le cas contraire, il ne se forme que de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide formique. Ces résultats ne concordent pas avec ceux de M. Froehde (2), qui a obtenu les acides formique, acétique et benzoïque.

En faisant bouillir une solution de tyrosine avec un mélange de nitrate mercurique et mercureux et de nitrite mercureux, on obtient un précipité rouge qui, séché à 110°, possède la composition

$$C^9H^9(AzO^2)AzO^3Hg^2.$$

100 grammes de tyrosine fournissent 318 à 320 grammes de ce composé. Le sel mercureux n'entre pas directement en réaction, la tota-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 669. N° 21 (1869).
(2) *Répertoire de chimie pure*, t. II, p. 376 (1860).

lité reste en dissolution ; il fournit de l'acide azoteux ou du bioxyde d'azote; si l'on employait une quantité insuffisante de sel mercureux, le précipité serait rouge clair. La substance rouge est attaquée très-violemment par les alcalis; la potasse et l'ammoniaque donnent une solution rouge qui dépose un précipité brun; l'acide nitrique dissout également le composé mercurique en se colorant en rouge.

Action de l'acide azotique sur la tyrosine. M. Staedeler (1) a obtenu de la dinitrotyrosine $C^9H^9(AzO^2)^2AzO^3$ par l'action de l'acide nitrique sur l'azotate de nitrotyrosine; les auteurs, en suivant les indications de M. Staedeler, n'ont pu préparer un corps de cette formule, mais ils ont obtenu un produit d'oxydation de la nitrotyrosine $C^9H^{10}(AzO^2)AzO^6$ qu'ils nomment *acide nitrotyrosique.* La solution de cet acide, neutralisée par du carbonate de calcium, donne une liqueur rouge qui dépose des tables orangées de la formule $C^9H^8Ca(AzO^2)AzO^6 + 3H^2O$. Si l'action de l'acide nitrique est poussée plus loin, il se forme beaucoup d'acide oxalique.

Action de l'acide azoteux. Si l'on met de la tyrosine en suspension dans l'eau et si l'on dirige un courant d'acide azoteux, elle se dissout avec dégagement d'une faible quantité de gaz; le liquide aqueux, neutralisé par du carbonate de calcium et filtré, donne par l'acétate de plomb un précipité brun, dont la composition correspond à peu près à la formule $C^8H^7AzPbO^5$.

L'iodure d'éthyle est sans action sur la tyrosine à 100°; l'acide iodhydrique ne la réduit pas à 130°.

Les auteurs pensent que la tyrosine ne renferme pas le radical éthyle, parce qu'elle ne fournit pas d'acide acétique par l'oxydation, et qu'elle n'appartient pas à la série aromatique, parce qu'elle ne donne pas d'acide picrique sous l'influence de l'acide azotique. Ils expriment sa constitution par la formule

$$AzC.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CO.CO.CO.H.$$

Sur la tyrosine, par M. W.-F. GINTL (2).

En mélangeant du chlorhydrate de tyrosine en poudre avec une solution acide de chlorure de platine, chauffée à 40°, on obtient une dissolution claire qui, exposée dans vide pendant longtemps (5 mois), dépose de petits cristaux. Ces cristaux, exprimés entre des doubles papiers et recristallisés dans l'alcool, possèdent la composition :

(1) *Répertoire de Chimie pure,* t. III, p. 110 (1861).
(2) *Zeitschrift für Chemie,* nouv. sér., t. V, p. 704.

$$(C^9H^{11}AzO^3.HCl)^2.PtCl^4.$$

Ce chloroplatinate est très-déliquescent, très-soluble dans l'alcool absolu, moins soluble dans l'éther; ces dissolutions sont jaunes.

La tyrosine ne donne pas de combinaison stable avec le chlorure d'or.

L'acide chlorhydrique concentré précipite presque la totalité du chlorhydrate de tyrosine de sa solution dans l'eau.

Sur les produits de la distillation sèche des matières animales, par M. Th. ANDERSON (1).

L'auteur a fait voir autrefois que le sodium, en agissant sur la picoline, donne naissance à une base isomérique qu'il a nommée parapicoline, et qui a un poids moléculaire double de la picoline. La pyridine se comporte de même et donne de la dipyridine.

Lorsqu'on chauffe la pyridine avec 1/5 de son poids de sodium, elle se transforme en une mase brune ou noire, poisseuse à chaud, dure et cassante à froid. Celle-ci, débarrassée autant que possible du sodium, fut jetée par petites portions dans l'eau et se transforma ainsi en une huile visqueuse à peu près insoluble qui, après lavage à l'eau et dessiccation, fut distillée dans un courant d'hydrogène.

Il passa d'abord de la pyridine inaltérée, puis une huile légère, mélange de plusieurs bases, et enfin une huile épaisse et dense, tandis que le col de la cornue se tapissait de cristaux. A la fin de la distillation, il se produisit de l'ammoniaque et des bases très-volatiles. Par une nouvelle distillation, on obtint une plus grande quantité de cristaux, qui furent purifiés par expression et par cristallisation dans l'eau et dans l'alcool.

On l'obtient plus aisément et plus sûrement en faisant agir le sodium à froid sur la pyridine. Celle-ci ne se colore pas et le sodium se recouvre seulement d'une croûte noire. Après plusieurs jours, on retire les fragments de sodium, on les lave avec un peu de pyridine et on en détache la croûte, qu'on traite par l'eau. Il se dépose alors une poudre presque noire qui, par une exposition de quelques jours à l'air, se transforme en une masse cristalline blanche.

Cette combinaison est la *dipyridine*, fusible à 106°, mais se sublimant déjà à 100°, en longues aiguilles. Elle se dissout dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose en aiguilles feutrées; elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la pyridine et les huiles volatiles, ainsi que

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. VII, p. 406.

dans les bases dont la formation accompagne la sienne; ces dernières l'abandonnent en gros prismes quadrangulaires. Pure, elle est inodore. Sa solution aqueuse donne un précipité bleuâtre avec le sulfate de cuivre; un précipité amorphe, insoluble dans l'eau bouillante avec le chlorure mercurique; un précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante, avec l'azotate d'argent. La solution de ferrocyanure de potassium donne, avec le chlorhydrate de dipyridine, un précipité clair qui devient bientôt indigo sale; ce précipité est formé de petites aiguilles solubles dans l'eau bouillante, avec une coloration pourpre, et s'en déposant de nouveau par le refroidissement. Le cyanure rouge ne produit pas d'abord de précipitation avec le chlorhydrate de dipyridine, mais les parois du vase se recouvrent bientôt de petits prismes jaunes très-brillants. La composition de la dipyridine est la même que celle de la pyridine C^5H^5Az, mais sa densité de vapeur, 5,92, conduit à la formule $C^{10}H^{10}Az^2$ (densité théorique = 5,46).

Chlorhydrate de dipyridine $C^{10}H^{10}Az^2,2HCl$. Aiguilles plates, solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther. Il forme avec le chlorure de zinc un sel cristallisable dans l'eau en longues aiguilles blanches, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Sulfate $C^{10}H^{10}Az^2,H^2SO^4 + 2H^2O$. Aiguilles déliquescentes, peu solubles dans l'alcool.

Azotate $C^{10}H^{10}Az^2,2HAzO^3$. Aiguilles jaunâtres solubles dans l'eau. Il se combine à l'azotate d'argent, en formant des aiguilles peu solubles dans l'eau, qui renferment $C^{10}H^{10}Az^2(HAzO^3,AgAzO^3)^2$.

Le *chloroplatinate* $C^{10}H^{10}Az^2,2HCl,PtCl^4$ forme une poudre cristalline jaune, peu soluble.

Diéthyldipyridine. L'iodure $C^{10}H^{10}Az^2(C^7H^5I)^2$ s'obtient en chauffant à 100° de la dipyridine avec de l'iodure d'éthyle. Il se forme des cristaux brillants, solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther. La base mise en liberté par l'oxyde d'argent s'obtient par la concentration de sa solution, qui est très-alcaline, en masse incristallisable très-colorée.

Dibromopyridine $C^{10}H^8Br^2Az^2$. S'obtient lorsqu'on ajoute du brome à la solution du chlorhydrate ou du bromhydrate de dipyridine; il se sépare à l'état d'une poudre cristalline blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant. Si l'on emploie un excès de brome, les cristaux sont rougeâtres. Elle est assez instable, et paraît régénérer la dipyridine par une simple ébullition avec de l'eau.

La base liquide qui laisse déposer des cristaux de dipyridine possède la composition de cette dernière; elle est jaune clair, insoluble dans

l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, plus dense que l'eau. Elle bout à une température élevée et se décompose en partie par la distillation. Ses sels sont généralement incristallisables.

Quand à l'huile légère qui passe au commencement de la distillation du produit brut, elle est formée de plusieurs bases moins hydrogénées que la pyridine et la picoline, et qui appartiennent peut-être à la série $C^nH^{2n-3}Az$.

Sur la constitution de la narcotine et sur ses produits de décomposition, par M. A. MATHIESSEN (1).

Action de HI *sur la narcotine.* Il se produit de l'iodure de méthyle et l'iodure d'une nouvelle base, d'après l'équation

$$C^{22}H^{23}AzO^7 + 3HI = C^{19}H^{17}AzO^7 + 3CH^3I,$$

ainsi que le montre la quantité d'iodure méthylique formée. La nouvelle base, s'oxydant rapidement à l'air, n'a pas pu être analysée; au moment où on l'isole, elle est blanche, mais elle noircit rapidement à l'air. Elle est soluble dans les alcalis caustiques et carbonatés ainsi que dans l'ammoniaque, peu soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther ainsi que dans l'eau. Son chlorhydrate renferme $C^{19}H^{17}AzO^7HCl$. On pourrait l'appeler *nornarcotine* (narcotine normale).

Action de HCl. Lorsqu'on chauffe pendant deux heures de la narcotine avec de l'acide chlorhydrique, il se dégage du chlorure de méthyle, et l'on obtient le chlorhydrate d'une nouvelle base, la *diméthylnorcarcotine* : $C^{22}H^{23}AzO^7 + HCl = C^{21}H^{21}AzO^7 + CH^3Cl$. Cette base forme une poudre amorphe blanche, presque insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool. Ses sels paraissent être amorphes.

L'auteur réunit dans un tableau les propriétés de la narcotine et des différentes bases qui en dérivent.

Dans un mémoire suivant, publié avec M. A. Wright, l'auteur fait connaître de nouvelles réactions de la narcotine.

Lorsqu'on la chauffe à 100° avec de l'eau, elle se dédouble en méconine et cotarnine $C^{22}H^{23}AzO^7 = C^{10}H^{10}O^4 + C^{12}H^{13}AzO^3$.

Le chlorhydrate de narcotine réduit à chaud le chlorure ferrique et se transforme en cotarnine et acide opianique.

La diméthylnornarcotine $C^{19}H^{15}(CH^3)^2AzO^7$, chauffée à 100° avec de l'eau, paraît donner de la cotarnine et de la méthylnorméconine $C^2H^3(CH^3)O^4$. Le chlorure ferrique transforme son chlorhydrate en cotarnine et acide méthylnoropianique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, supplément, t. VII, p. 59. (Extrait des *Proceedings of the Royal Society*, t. XVII, p. 337.)

La méthylnornarcotine $C^{19}H^{16}(CH^3)AzO^7$ donne avec de l'eau à 100° de la cotarnine et de la norméconine $C^8H^6O^4$. Les agents oxydants le transforment en acide noropianique et cotarnine.

Enfin la nornarcotine $C^{19}H^{17}AzO^7$, traitée par l'eau, donne de la norméconine $C^8H^6O^4$ et de la cotarnimide $C^{11}H^{11}AzO^3$, tandis que les agents oxydants la transforment en cotarnimide et acide noropianique $C^8H^6H^5$.

L'acide opianique $C^{10}H^{10}O^5$ est transformé par l'acide chromique en acide hémipinique $C^{10}H^{10}O^6$. Chauffé au delà de son point de fusion, il perd de l'eau et donne une substance cristallisable dans l'alcool bouillant, qui paraît être $C^{40}H^{38}O^{19}$.

La méconine en fusion, traitée par l'acide nitreux, fournit de la nitroméconine.

L'acide hémipinique, chauffé à 170°, donne l'anhydride $C^{10}H^8O^5$ cristallisable dans l'alcool absolu, mais fournissant avec l'alcool à 90 centièmes de l'acide éthylhémipinique $C^{10}H^9(C^2H^5)O^6$.

L'auteur termine par une récapitulation générale des réactions qui relient les uns aux autres les différents dérivés de la narcotine.

Recherches sur le bois de santal, par **M. H. WEIDEL** (1).

Dix kilogr. de bois de santal moulu ont été traitées par de l'eau bouillante additionnée d'un peu de potasse; le liquide, d'un rouge foncé, a été filtré et neutralisé par de l'acide chlorhydrique. Le précipité volumineux de couleur rouge brique est lavé par décantation, exprimé, pulvérisé et épuisé par l'éther froid, qui se colore en rouge de feu foncé. Les extraits sont distillés au bain-marie, le résidu est étendu d'alcool, puis abandonné à l'évaporation spontanée.

On obtient de cette manière une substance qui a échappé aux recherches des chimistes qui se sont occupés précédemment de cette question. Il se produit en général au bout d'un à deux jours des cristaux qui sont incolores après lavage avec l'alcool faible; on purifie cette matière en la faisant cristalliser dans l'alcool bouillant; elle se dépose en petites feuilles quadrangulaires irisées. Si l'on ajoute à une solution alcoolique bouillante de l'eau chaude jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant, ces tables ou feuilles cristallines deviennent assez grandes et présentent l'aspect de l'acide benzoïque.

Elles ont un grand éclat, sont sans odeur et sans saveur, insolubles dans l'eau à froid et à chaud, peu solubles dans l'alcool froid et peu solubles même dans l'éther; le sulfure de carbone, le chloroforme et la benzine ne les dissolvent pas.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 581 (1869).

L'auteur nomme cette combinaison *santal*. Elle forme avec les alcalis caustiques dilués une solution jaune clair passant rapidement au rouge au contact de l'air; cette coloration n'est pas persistante, elle passe à la longue au vert et enfin au brun sale. Le santal se dissout peu dans l'ammoniaque et presque point dans la chaux, l'eau de baryte et le carbonate de soude. Lorsqu'on ajoute à une solution de santal préparée avec de l'eau bouillie, additionnée d'une trace de potasse, du chlorure de calcium ou de baryum, il se produit un précipité incolore d'abord, mais se colorant rapidement; le santal semble être un acide faible comme l'acide pyrogallique.

La solution alcoolique est neutre, et colorée en rouge foncé par le perchlorure de fer. L'acide sulfurique concentré la dissout en jaune citron; l'addition de peroxyde de manganèse colore la solution en brun. L'acide azotique forme rapidement une solution olive, dans laquelle l'eau précipite des flocons jaune sale.

Le santal, chauffé à 100-110°, perd de l'eau, et prend une teinte jaune de soufre. Sa formule est $C^8H^6O^3 + 1/2H^2O$.

Le brome semble pouvoir y remplacer 2H, et le produit se présente sous forme de petits cristaux granuleux peu solubles dans l'alcool.

La potasse fondante transforme le santal en acide protocatéchique, et l'équation suivante rend compte de cette décomposition :

$$C^8H^6O^3 + 3O = C^7H^6O^4 + CO^2.$$

Le pipéronal que MM. Fittig et Mielck (1) ont fait connaître récemment est l'aldéhyde de l'acide pipéronylique $C^8H^6O^4$, qui oxydé par la la potasse fournit aussi de l'acide protocatéchique ; il est probable que le pipéronal lui-même donne dans les mêmes circonstances le même acide; comme de plus il a pour formule $C^8H^6O^3$, on voit qu'il est très-rapproché du santal.

On aurait pu penser que le santal est une aldéhyde de l'acide phtalique; mais l'auteur n'a pas réussi à le convertir en acide phtalique; il ne lui a pas non plus été possible de transformer ce dernier en acide protocatéchique.

Le rendement en santal est de 3gr environ par kilogr. de bois.

Lorsqu'on épuise la résine rouge brute du bois de santal, on observe que les premières liqueurs laissent déposer du santal; les solutions suivantes abandonnent une poudre cristalline rouge cinabre qu'on lave avec de l'alcool froid; elle est moins abondante encore que le santal. Ce composé, qui est d'une magnifique couleur de feu, est doué

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 389.

d'un reflet métallique vert; il se dissout peu dans l'alcool même bouillant; la solution est rouge de feu et l'eau en précipite des flocons amorphes rouges; par l'évaporation spontanée, les solutions se dessèchent en donnant un résidu de la nature de la carthamine. Cette substance est très-peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau même à l'ébullition, mais soluble en rouge pourpre dans les alcalis et dans l'ammoniaque. Les chlorures de baryum et de calcium précipitent la solution ammoniacale en rouge violacé; l'acide sulfurique donne une solution jaune rougeâtre dans laquelle l'eau précipite de nouveau la substance à l'état de flocons rouge foncé; l'acide acétique se comporte d'une manière analogue.

L'auteur pense que ce corps est identique avec la santaline ou l'acide santalique de M. Meier. Sa formule, qu'il n'est pas possible de fixer d'une manière absolue, les réactions caractéristiques n'en étant pas connues, est sans doute $C^{14}H^{12}O^4$; elle ne différerait de celle de l'alizarine $C^{14}H^8O^4$ qu'en ce qu'elle contiendrait plus d'hydrogène; toutefois, réduite par la poussière de zinc, elle ne fournit pas d'anthracène comme l'alizarine.

Cette combinaison semble exister en abondance dans la résine de santal qui, fondue avec la potasse, fournit, ainsi que l'a constaté l'auteur, de la résorcine et de la pyrocatéchine.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Emploi du phosphore amorphe dans la fabrication des allumettes de sûreté, par **Wladimir JETTEL** (1).

L'auteur propose la composition suivante pour recouvrir le frottoir d'allumettes au phosphore amorphe:

Phosphore amorphe, sulfure de fer, peroxyde de manganèse et verre en poudre; ces corps sont finement pulvérisés et porphyrisés, puis délayés dans l'eau de gélatine. La quantité de gélatine est telle que la surface enduite paraît rouge-brun mat et non brillante. La préparation pour les bouts d'allumettes est faite avec: gomme, 1 partie; chlorate de potasse, 4 parties; soufre, 1 partie; phosphore amorphe, 0,5 partie; ambre, 1,5 partie. Ces allumettes font feu au moindre frottement l'une

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. cxcv, p. 369.

contre l'autre et font explosion par le frottement sur la plaque. La recette de Comaille : gélatine, 100 parties; chlorate de potasse, 5 parties; phosphore amorphe, 25 parties, est tout à fait impropre à cet usage.

Une seule allumette ne consomme pas plus de 0gr0005 de phosphore.

Bleu minéral, par M. TESSIÉ DU MOTHAY (1).

On prend :

Tungstate de soude	10 p.
Sel d'étain	8 p.
Cyanure jaune	5 p.
Chlorure ferrique	1 p.

que l'on dissout l'un après l'autre dans l'eau. Après agitation, le précipité est séparé par décantation, on le laisse égoutter et on l'expose à la lumière en couches minces sur des assiettes plates. La couleur se développe peu à peu. Le bleu ainsi produit a l'apparence du bleu de Prusse, mais résiste mieux à l'action de la lumière; il renferme :

Eau	7,85
Etain	31,69
Fer	5,12
Cyanogène	19,61
Oxyde bleu de tungstène	19,85

M. Tessié du Mothay considère ce bleu comme une combinaison d'oxyde de tungstène et de cyanoferrure d'étain.

Fonte raffinée et métal mixte, par M. MARTIN (2).

On donne le nom de fonte raffinée à de nouveaux produits intermédiaires entre la fonte et l'acier de fonte. Cette fonte raffinée s'obtient par la fusion de la fonte dans un four à réverbère, opération qui la débarrasse du silicium et des métaux terreux qui nuisent à sa dureté et à sa ténacité; en même temps on ajoute une certaine proportion de fer en barres. Ainsi, en Angleterre, on ajoute de 20 à 40 p. 100 de fer doux en petits fragments pour obtenir la fonte raffinée (*toughened cast iron*). M. Martin prépare son *métal mixte* par un procédé analogue, seulement il ajoute moins de fer doux. On peut aussi placer le fer doux en barres dans le moule où se coulent les gueuses de fonte. On obtient ainsi une gueuse de fonte portant un noyau central de fer doux; le tout est fondu dans un fourneau à réverbère ou dans un

(1) Dingler's *Polytechn. Journal*, t. CXCV, p. 376.
(2) Dingler's *Polytechn. Journal*, t. CXCV, p. 336.

cubilot. Ces produits, à moitié décarburés, ont une plus grande ténacité et une dureté supérieure à celles de la fonte; ils servent pour la fabrication des roues de voitures, dans la construction des chemins de fer et des armes à feu.

D'après les analyses faites par la méthode Eggertz, on a trouvé de 2,15 à 2,40 p. 100 de carbone.

L'emploi du tungstène dans la fabrication de la fonte ou de l'acier ne donne pas de résultats bien constants. Le manganèse rend l'acier cassant et ne sert dans les nouvelles méthodes que comme moyen de purification, aussi longtemps que son oxyde n'est pas combiné à la silice.

On adoucit quelquefois la fonte affinée par une calcination en vase clos, qui détruit la structure cristalline et sépare une portion du carbone sous forme de graphite; ou par une fusion avec des corps oxydants (fonte malléable).

Procédé pour recouvrir les objets en laiton de belles couleurs brillantes au moyen du sulfure d'étain, par M. C. PUSCHER (1).

On dissout de la crème de tartre dans l'eau, on ajoute du sel d'étain, on chauffe à l'ébullition. Le liquide, séparé par décantation du faible dépôt qui prend naissance, est versé dans une solution d'hyposulfite de soude. On remue, on porte à l'ébullition et on sépare le soufre devenu libre. En plongeant les objets en laiton dans ce liquide bouillant, on leur communique des teintes brillantes variables avec la durée de l'immersion.

La succession des teintes est la suivante : jaune clair, jaune foncé, rouge cuivré, rouge cramoisi, bleu foncé, bleu clair, brun irisé, brun clair.

Sur la production de quelques pierres précieuses artificielles, par M. M. A. GAUDIN (2).

L'auteur produit des pierres intermédiaires pour la dureté entre le strass et les véritables pierres précieuses; elles ont en grande partie l'éclat et la résistance à l'usure de ces dernières. Il ne lui a pas été possible jusqu'à ce jour de préparer des pierres *orientales* transparentes, c'est-à-dire *exclusivement* à base d'alumine, à cause de la tendance

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCV, p. 375.
(2) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1342 (1869), et t. LXX, p. 40 (1870).

excessive de cette substance à se dévitrifier. Il faut ajouter à l'alumine une très-forte proportion de silice qui l'empêche de cristalliser, mais alors la dureté du composé se trouve considérablement diminuée. Si l'on agit avec le chalumeau oxhydrique, on obtient plus facilement des matières transparentes qu'au creuset, mais il est difficile d'éviter la formation de bulles qui restent emprisonnées dans la masse visqueuse.

Au chalumeau on ne peut employer comme principe colorant aucun composé d'or, d'argent, de palladium ou d'un autre métal précieux, parce qu'ils sont réduits.

Le manganèse et le nickel donnent des nuances *jaune orangé*. Le chrome donne au feu de réduction un bleu céleste un peu verdâtre, et au feu d'oxydation un vert sombre, pour ainsi dire enfumé.

Depuis dix ans, l'auteur a produit des pierres artificielles en plaçant dans un creuset des émeraudes de Limoges avec un fondant, acide phosphorique, acide borique, fluorure de calcium, oxydes terreux, chaux, magnésie, baryte. Il est préférable aussi, dans ce cas, d'agir au chalumeau pour éviter les cristallisations.

L'auteur opère dans des vases en porcelaine et il varie ses formules à l'infini; il a cherché notamment à faire des grenats, parce que ces composés sont plus fusibles que la silice, qu'ils restent visqueux après la fusion et qu'ils se dévitrifient difficilement. Ils donnent des fils d'une extrême ténuité et d'une flexibilité telle que Froment a pu les employer au lieu de fils d'araignée pour les micromètres des lunettes astronomiques.

En résumé, l'auteur pense qu'au creuset on n'obtiendra jamais que des pierres demi-fines, tandis qu'au chalumeau, on peut préparer des pierres réellement fines, inattaquables à la lime, au moins aussi dures que le cristal de roche naturel.

Note sur les pierres précieuses artificielles, par M. FEIL (1).

Cet industriel très-habile a obtenu au creuset des masses de 25 à 35 kilogrammes de flint lourd, parfaitement pures, homogène et sans fil. Les creusets ayant été garantis contre les attaques du plomb, on a obtenu des verres dont la densité dépasse celle des verres de Faraday. Il a préparé aussi des émeraudes, des saphirs, des spinelles blancs et teintés, et une pierre d'un bleu violacé très-riche de ton et d'un grand éclat. La pureté et l'éclat de ces pierres égalent ceux des pierres fines et leur dureté est presque égale à la leur.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1342.

Note sur le même sujet, par M. RAUDRIMONT (1).

Ce savant annonce avoir préparé depuis longtemps des grenats artificiels à bases de magnésie, de chaux, de strontiane, de baryte et d'oxyde de plomb.

Dépôt galvanique de bismuth sur laiton, par M. C. PUSCHER (2).

On ajoute à du nitrate de bismuth une solution de crème de tartre et du bismuth en poudre.

Les objets en laiton, plongés dans le liquide bouillant, se recouvrent d'un enduit blanc de bismuth métallique.

Sur la fabrication des glaces platinées, par M. JOUGLET (3).

Ce travail se fait à l'usine de Wailly (Aisne), par un procédé qui a été imaginé par M. Dodé (4).

La composition platinifère se prépare de la manière suivante : On prend 100 grammes de platine laminé très-mince, on les fait dissoudre dans l'eau régale, on évapore à sec en évitant de décomposer le chlorure de platine; on l'étale alors sur une glace à broyer et l'on y verse par petites portions de l'essence de lavande rectifiée.

Lorsqu'on en a versé environ 1400 grammes, on place le mélange dans une capsule de porcelaine et on l'abandonne pendant huit jours à un repos absolu. On décante et on filtre; on décante de nouveau, après six jours, le liquide filtré, qui doit marquer 5° au pèse-acide. Comme fondant pour la quantité de platine indiquée ci-dessus, on prend 25 grammes de litharge, 25 gr. de borate de plomb qu'on broie jusqu'à porphyrisation complète avec 8 à 10 grammes d'essence de lavande. On remue et on mélange ce fondant avec le liquide platinifère.

Après le nettoyage, la glace, posée verticalement, reçoit le liquide qui doit la métalliser. On l'étend dans tous les sens, après quoi on égalise la couche huileuse qui sèche sans coulure. On place alors la glace dans des moufles d'une construction spéciale où la décomposition de la résine se fait sans bouillonnement, et où le platinage s'opère.

Avec 1 fr. de platine on peut métalliser 1 mètre carré de glace.

(1) *Comptes rendus*, t. LXX, p. 119.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCV, p. 375.
(3) *Comptes rendus*, t. LXX, p. 52.
(4) Ce procédé a déjà été indiqué depuis longtemps par M. Bœttger. (*Réd.*)

Sur un moyen de reconnaître la présence du sulfure de carbone dans le gaz de l'éclairage, par M. A. VOGEL (1).

Les moyens de purification du gaz de l'éclairage permettent d'absorber tout l'hydrogène sulfuré, mais le sulfure de carbone s'y rencontre encore; pour en reconnaître la présence, l'auteur recommande de faire passer le gaz débarrassé d'hydrogène sulfuré dans une boule de verre renfermant des bandes de cuivre; en opérant avec du gaz de l'usine de Munich, l'auteur a constaté que la surface du cuivre primitivement métallique, brillante, a pris une teinte irisée. Le cuivre, après avoir été dissous dans l'acide azotique, a donné après quelque temps, avec du chlorure de baryum, un précipité de sulfate de baryte.

Sur la cire de la paille des céréales, par M. B. RADZISZEWSKI (2).

L'auteur décrit une cire qu'il a recueillie dans une fabrique de papier près de Malines, et qui provenait de la paille de céréale.

Elle est solide, blanche, grasse au toucher, insoluble dans l'eau et les alcalis caustiques, même à l'ébullition, soluble dans l'alcool surtout à chaud, et soluble dans l'éther et dans le sulfure de carbone.

Lorsqu'on fait refroidir lentement, elle cristallise d'une solution alcoolique en petites tables ou écailles nacrées, brillantes, onctueuses; elle fond à 42° en une huile incolore tachant le papier et se prenant par le refroidissement en une masse solide, dure, fragile. Elle bout sans décomposition à 300° environ, en ne laissant qu'un peu de résidu.

Cette combinaison a une forte odeur de paille pourrie, mais due probablement à quelque impureté. Le brome l'attaque à une douce chaleur, en fournissant un produit de substitution et de l'acide bromhydrique. L'acide azotique, même chaud et concentré, ne l'attaque que difficilement et produit un corps soluble dans les alcalis caustiques. L'acide sulfurique concentré la dissout à chaud; l'eau précipite de ce liquide un corps floconneux qui apparemment n'est que le produit primitif inaltéré.

On voit que cette cire a quelque analogie avec la *la cérosie* fusible à 82° qu'on extrait de la canne à sucre.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 741.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, p. 637 (1869).

Sur la présence du sucre de canne dans la racine de garance, par M. W. STEIN (1).

L'auteur a constaté la présence du sucre de canne dans la garance, en épuisant la racine à froid par de l'alcool à 80 p. 100 et en ajoutant de l'alcool absolu au résidu, après la distillation des 3/4 du liquide, dans un courant d'acide carbonique; il se précipite une masse visqueuse noire, et le liquide alcoolique, séparé de cette masse, dépose des cristaux de sucre, dont la proportion peut être augmentée par une addition d'éther. La composition, la forme cristalline et le pouvoir rotatoire de ce sucre convenablement purifié, sont identiques à ceux du sucre de canne. L'auteur croit que la présence du sucre de canne dans la racine de garance est générale; cette racine renferme en outre un sucre incristallisable.

La proportion du sucre de canne étant considérable (8 p. 100), l'auteur propose, au lieu de transformer les sucres de la garance en alcool, comme on le faisait jusqu'à présent, d'extraire le sucre cristallisable et de soumettre seulement les mélasses à la fermentation.

Note sur les méthodes de réduction de la nitrobenzine.

A côté des méthodes bien connues de réduction de la nitrobenzine, au moyen du fer et de l'acide acétique (procédé Béchamp), ou de l'acide chloridrique, on peut signaler un procédé employé en premier lieu par Chalamel, à Puteaux. On fait réagir sur la nitrobenzine un mélange d'eau, de fer et de fer cuivré. Sous l'influence du couple électrique, l'eau est décomposée et l'hydrogène naissant se porte sur la nitrobenzine pour la convertir en aniline.

Blanchiment de la laine, par M. le Dr GROTHE (2).

La laine se blanchit par l'acide sulfureux, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, l'hypermanganate de soude.

Il résulte des expériences de G. Leuchs et R. Weber que l'acide sulfureux agit en formant avec la matière colorante une combinaison incolore. L'acide sulfureux, dans le blanchiment des laines, est employé sous forme de gaz ou à l'état de solution.

Dans le blanchiment sous forme de gaz, qui est le plus usité, l'acide sulfureux formé dans le soufroir par la combustion du soufre, commence par se dissoudre dans l'eau qui imprègne la laine; en fin de compte, il agit donc en solution.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 443. 1869, n° 15.
(2) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CXCV, p. 360.

On pourrait croire, d'après cela, qu'il y aurait autant d'avantages à se servir immédiatement de la solution sulfureuse. Cependant la pratique conduit à donner la préférence au gaz. On peut admettre que le renouvellement incessant de l'acide sulfureux et son absorption successive par une quantitée limitée d'eau favorise la décoloration; ajoutons que la chaleur développée par la combustion du soufre et la production de vapeur d'eau peuvent également être envisagées comme une condition favorable. On sait aussi que la dose d'humidité qui imprègne le tissu a une influence marquée sur la réussite. Une laine trop chargée d'eau ne se blanchit qu'incomplétement; une laine trop sèche devient rude. Dans l'emploi des soufroirs, il faut se garder de laisser la combustion du soufre languir faute d'air; autrement il distillerait du soufre qui irait se coller sur la fibre en lui communiquant une teinte et une apparence désagréables. Il convient aussi d'éviter la production de gouttes liquides condensées à la partie supérieure du soufroir. Ces gouttes contiennent beaucoup d'acide sulfurique, et en retombant sur les fibres elles en provoquent la destruction partielle, surtout pour les tissus de chaîne coton. La production d'acide sulfurique est surtout notable à la fin du soufrage.

Il convient de brûler 5 à 6 parties de soufre pour 100 parties de laine lavée; on arrive ainsi au maximum d'effet.

L'absorption du soufre par la laine est d'environ 0,7 à 0,82 p. 100. Pour la laine peignée et filée, elle n'est plus que de 0,5 à 0,68. Par une immersion dans un bain alcalin, on peut enlever tout le soufre fixé pendant le soufrage et restituer à la laine sa couleur sale primitive, tandis que le lavage en eau de savon ou en eau chaude ne font qu'enlever l'excès d'acide sulfureux qui imprègne le tissu.

Pour blanchir avec la solution sulfureuse, il convient d'opérer avec une solution à 30° centigrades, saturée de telle sorte qu'à cette température elle ne dégage pas d'acide sulfureux.

On laisse tremper le tissu jusqu'à décoloration; on lave à l'eau alcaline faible, puis à l'eau. Dans cette manipulation, on doit éviter l'emploi d'une solution sulfureuse contenant de l'acide sulfurique.

Pour éviter les inconvénients résultant de la présence de l'acide sulfurique, Krezaurek a proposé l'emploi des sulfites alcalins, mais ses essais n'ont pas été couronnés de succès. Bailly propose de placer la laine humide dans un hydroextracteur disposé sous une cloche dans laquelle on brûle du soufre. Les vapeurs sulfureuses entraînées par la force centrifuge traversent le tissu, tandis que l'air est aspiré par le haut de la cloche.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 1er AVRIL 1870.

Présidence de M. Friedel.

M. DUVERNAY, 2, rue Malebranche, est nommé membre résidant.

La Société reçoit : Le n° 89 du *Journal d'agriculture* de M. BARRAL;

Les nos 12 et 13 du *Journal d'agriculture pratique* de M. LECOUTEUX;

Bulletin de l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg ;

Revue des cours scientifiques, année 1870, nos 1 à 17;

Des alcalis organiques, par M. Edme BOURGOIN.

La Société reçoit de M. BOUCHARDAT le tome XXVI du *Répertoire de pharmacie* et l'année 1869 du *Pharmaceutical Journal.*

M. de CLERMONT fait hommage à la Société de sa thèse pour le doctorat ès sciences : *Sur les composés octyliques.*

M. BERTHELOT s'est occupé de l'action du gaz phosgène sur les hydrocarbures aromatiques; les uns, comme l'acénaphtène, sont attaqués avec formation d'un hydrocarbure moins riche en hydrogène et dégagement d'acides carbonique et chlorhydrique. A 230°, la naphtaline n'est pas attaquée, pas plus que la benzine. A 320°, cette dernière est attaquée énergiquement, en se charbonnant; mais il ne se forme de chlorure de benzoyle à aucune température, quoique celui-ci résiste à une température de 290° sans se décomposer.

M. BERTHELOT expose ensuite le résultat de ses recherches sur la trichlorhydrine et ses isomères. La trichlorhydrine, dérivée de la glycérine, diffère de ces derniers en ce qu'elle donne facilement de la glycérine par l'action de l'eau à 160°; ses isomères, au contraire, n'en donnent pas, ou seulement des traces. Il fait ressortir, en outre, les différences existant entre les points d'ébullition de ces isomères et de leurs dérivés respectifs.

M. FRIEDEL fait observer que les formules de structure basées sur l'atomicité rendent parfaitement compte de quelques-unes de ces isomères. M. BERTHELOT, tout en admettant la justesse des relations mises

ainsi en évidence, pense que ces formules sont d'une application trop restreinte et qu'elles ne rendent compte que d'un nombre limité d'isoméries.

M. Schutzenberger fait connaître l'action de l'anhydride sulfurique sur les chlorures de carbone. Le tétrachlorure donne, comme on sait, le phosgène $COCl^2$, qu'on peut facilement obtenir liquide en employant ce procédé; le phosgène est soluble dans le tétrachlorure de carbone. L'anhydride sulfurique et l'éthylène perchloré C^2Cl^4 réagissent l'un sur l'autre; mais les produits sont difficiles à séparer; il passe vers 60° un liquide fumant, déposant après vingt-quatre heures des cristaux volumineux qui paraissent être une combinaison $C^2Cl^4SO^3$. Si l'on opère à 160°, on obtient un liquide qui, soumis à l'action de la naphtaline, donne un oxychlorure C^2Cl^4O bouillant vers 110° et qui est de l'aldéhyde perchlorée. Il se comporte comme un chlorure d'acide, car l'eau le décompose en acide chlorhydrique et en acide trichloracétique.

Enfin le sesquichlorure de carbone C^2Cl^6, chauffé avec de l'anhydride sulfurique, donne le même oxychlorure C^2Cl^4O, d'après l'équation

$$C^2Cl^6 + 2SO^3 = S^2O^5Cl^2 + C^2Cl^4O.$$

M. Maumené demande la permission de signaler, dans le travail récemment publié sur le silicium-éthyle, par MM. Friedel et Crafts, un certain nombre d'erreurs d'interprétation et même quelques erreurs d'expériences. Suivant M. Maumené, ces erreurs, inspirées par les idées de substitution, ne peuvent être évitées que par sa théorie.

M. Friedel, en faisant réagir le sodium sur l'oxyde d'amyle, a observé la formation d'amylène en même temps que d'amylate de sodium; cette action peut se représenter par l'équation

$$2\,(C^5H^{11})^2O + Na^2 = 2C^5H^{11}NaO + (C^5H^{11})^2 \text{ soit } 2C^5H^{10} + H^2.$$

SÉANCE DU 6 AVRIL 1870.

Présidence de M. Friedel.

M. Maurice Prudhomme, au laboratoire de la Sorbonne, est nommé membre résidant.

M. Arthur Millot, répétiteur des sciences physiques à Grignon, et M. L. Gautier, docteur en médecine à Melle (Deux-Sèvres), sont nommés membres non résidants.

Correspondance imprimée : *Résumé des diverses publications de M. le professeur* Luigi Bombicci, *sur la théorie des associations polygéniques appliquée à l'étude et à la classification des minéraux,* par M. A. Caillat.

Laboratorio di chimica generala nella Roy. universita di Genova.

Revues et journaux offerts à la bibliothèque de la Société (1) :

Comptes rendus de l'Académie des ciences.

Mémoires de l'Institut de France, t. XXXVII (deux parties).

Répertoire de pharmacie, de M. Bouchardat.

Journal d'agriculture pratique, de M. E. Lecouteux.

Journal d'agriculture, de M. Barral.

Revue des cours scientifiques, de MM. E. Yung et E. Alglave.

Revue hebdomadaire de chimie, de M. Mène.

M. Maumené dépose sur le bureau une copie de son mémoire sur la décomposition de l'oxalate de plomb par la chaleur.

M. Schutzenberger a soumis à une nouvelle étude les composés obtenus par lui en faisant agir à la fois le chlore et l'oxyde de carbone sur la mousse de platine. Il modifie l'expérience en chauffant d'abord l'éponge de platine à 240° au bain d'huile, dans un courant de chlore; à cette température, le platine se transforme en protochlorure. En remplaçant alors le chlore par de l'oxyde de carbone, celui-ci est absorbé et l'on obtient un sublimé d'aiguilles jaunes. Ces aiguilles sont fusibles à 132° et ont donné des nombres qui conduiraient à la formule $C^3O^4Pt^2Cl^4$. Il semblerait donc probable que l'acide carbonique intervient dans la formation de ce produit. Le composé $C^3O^4Pt^2Cl^4$ lui-même, chauffé longtemps dans le voisinage de son point de sublimation, se transforme en $COPtCl^2$, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique.

M. Schutzenberger a étudié, avec M. Fontaine, l'action de la potasse sur le bromure d'éthylène monobromé qui donne, d'après M. Reboul, les composés $C^2H^2Br^2$, C^2HBr et C^2H^2. On peut obtenir à volonté l'un ou l'autre de ces produits en variant les circonstances.

MM. Schutzenberger et Prudhomme, en faisant agir l'acétylène sur l'acétate de chlore, ont obtenu un liquide bouillant vers 140°, sous une pression de 20^{mm}, et renfermant $C^2H^2(C^2H^3O^2Cl)^2$. Quelquefois on obtient du chlorure de méthyle.

MM. de Clermont et Fontaine communiquent une note sur l'action du gaz phosgène sur l'hydrure d'octyle. Il n'y a pas de réaction.

M. Friedel communique une note de MM. Ch. Girard et Poulain, sur

(1) Cette énumération des journaux périodiques offerts à la Société ne sera plus dorénavant reproduite à chaque procès-verbal.

Nous rappellerons en outre que la Bibliothèque de la Société chimique est ouverte aux membres de la Société tous les vendredis à 8 heures du soir; les jours de séance, elle est ouverte à 7 heures. (*Le Secrétaire.*)

a fabrication et l'épuration des fontes par l'action des vapeurs de sodium ou de potassium sur la fonte en fusion.

MM. Friedel et Silva, en cherchant à préparer le chlorure de propylène par l'action du chlorure mercurique sur le bromure de propylène, ont obtenu un chlorobromure C^3H^6BrCl bouillant à 119-120°. La potasse alcoolique décompose ce produit en fournissant du propylène chloré exempt de propylène bromé; il ne constitue donc pas un mélange. Ce chlorobromure est isomérique avec celui de M. Reboul, bouillant à 113°.

M. Caventou dépose sur le bureau un travail de M. Fausto Sestini sur les benzoates métalliques.

M. Maumené a remarqué que dans l'inversion du sucre, lorsqu'on a atteint la neutralité optique du produit, celui-ci renferme un sucre inactif et ne réduisant pas, en outre, le tartrate cupropotassique. Ce sucre inactif s'obtient très-facilement lorsqu'on traite le sucre en solution concentrée ou étendue par un poids égal d'azotate d'argent. Les mélasses renferment toujours une certaine proportion de ce sucre, dont on avait méconnu la présence par suite de sa neutralité optique et de son manque d'action sur les solutions alcalines de cuivre. Les matières dites organiques mentionnées dans les analyses de mélasse sont en grande partie formées par ce sucre inactif.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide azotique, par M. Edme BOURGOIN.

Dans un mémoire intitulé *De l'état naissant*, M. H. Sainte-Claire Deville a examiné l'action du zinc sur l'acide azotique étendu. Ce savant pense que la nature de l'acide azotique étendu d'eau ne peut être précisée dans l'état actuel de la science, et pour expliquer l'ensemble des phénomènes observés, il suppose l'existence d'un acide ayant pour formule $AzO^5H^2O^2$ (1). Dans le cours de mes recherches électrolytiques, j'ai démontré qu'une semblable dissolution est un mélange des deux corps suivants : l'eau H^2O^2 et l'acide $AzO^{52}H^2O^2$. Soumet-on ce mélange à l'action du courant électrique, l'eau n'est pas

(1) H = 1; O = 8; Az = 14.

décomposée et le groupement $AzO^5 2H^2O^2$ subit seul l'action du courant :

$$AzO^5 2H^2O^2 = \underbrace{(AzO^5 + 2O^2)}_{\text{Pôle P}} + \underbrace{2H^2}_{\text{Pôle N}}$$

L'acide se concentre régulièrement au pôle positif et il ne se dégage à ce pôle que de l'oxygène pendant toute la durée de l'expérience :

$$(AzO^5 + 2O^2) + 2H^2O^2 = AzO^5 2H^2O^2 + 2O^2.$$

Les phénomènes sont loin de se présenter avec la même simplicité dans le compartiment négatif, le seul qui va nous occuper maintenant.

Trois corps se trouvent en présence dans ce compartiment : l'eau, l'acide $AzO^5 2H^2O^2$ et l'hydrogène mis en liberté par le courant; or, l'eau n'étant ici qu'un milieu neutre qui n'entre point en réaction, l'hydrogène et l'acide sont seuls en présence, et on se trouve dans d'excellentes conditions pour étudier d'une manière précise l'action réciproque que ces deux corps peuvent exercer l'un sur l'autre. Voici les faits.

I. Lorsque l'on opère sur une dissolution très-étendue, privée d'air par ébullition, et dans un appareil également purgé d'air (1), il ne se dégage que de l'hydrogène pendant toute la durée de l'expérience. Voici, en effet, l'analyse de ce gaz :

Div. gaz	31.1	57.5
Oxygène ajouté	26.4	
Après la combustion	11	Dim. de vol. = 46.5
Après le pyrogall.	0.1	

Ainsi dans ce cas, l'hydrogène qui est mis directement en liberté par le courant n'exerce aucune action sensible sur l'acide azotique. On constate, du reste, que le compartiment négatif ne renferme aucun des produits qui seront signalés plus loin.

Lorsque la dissolution est moins étendue et qu'elle répond, par exemple, à la formule $AzO^5 2H^2O^2 + 125Aq$, l'hydrogène, d'abord pur, contient ensuite une très-petite quantité d'azote, et à la fin de l'expérience le compartiment négatif accuse des traces d'ammoniaque.

II. Avec la dissolution suivante $AzO^5 2H^2O^2 + 38Aq$, on ne recueille tout d'abord que de l'hydrogène, comme dans le cas précédent; puis ce gaz contient de l'azote dont la proportion augmente peu à peu, atteint un maximum, puis disparaît finalement, comme l'indique le tableau suivant :

(1) Dans les expériences qui vont suivre, chaque compartiment contenait 30cc de liquide. Pour l'appareil employé, voir *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. VIII, p. 81, 4e série.

$AzO^5 2H^2O^2 + 38Aq.$

GAZ	1er gaz.	12 h.	24 h.	30 h.	40 h.	48 h.	52 h.	60 h.
Hydrogène	100	89.8	84.4	88.3	95.5	96.8	98.2	100
Azote	»	10.2	15.6	11.7	4.5	3.2	1.8	»

Afin de rechercher la présence du protoxyde d'azote qui aurait pu, en raison de sa solubilité, rester en dissolution, l'appareil, après 24 h., a été entouré d'un manchon contenant de l'eau à 80°; le gaz recueilli sur le mercure a été analysé en prenant soin d'effectuer la combustion en deux temps, d'abord avec une quantité insuffisante d'oxygène, puis en présence d'un excès de ce gaz. Dans ce cas particulier, le résultat a été négatif.

III. Lorsque la dissolution est plus concentrée que les précédentes, lorsqu'elle ne contient plus que 15 équivalents d'eau, par exemple, on observe un phénomène remarquable : tandis que le dégagement gazeux est toujours très-vif dans le compartiment positif, il est, au contraire, nul au début dans le compartiment négatif : tout l'hydrogène mis en liberté par le courant réagit sur l'acide et les produits de cette réaction restent dissous. La dissolution négative prend une coloration bleue très-accusée, puis on recueille de l'hydrogène mélangé à une petite quantité d'azote; après quelques heures, un nouveau gaz apparaît, augmente peu à peu, remplace bientôt complétement l'hydrogène, et finit par disparaître à son tour, comme on peut le voir ci-après :

$AzO^5 2H^2O^2 + 15Aq.$

GAZ	1er gaz.	12 h.	15 h.	20 h.	30 h.	48 h.	50 h.
Hydrogène	98.96	92.5	»	69.1	83.1	98.6	100
Azote	1.04	3.5	1.4	3.4	10.1	1.4	»
Deutoxyde d'az.	»	4	98.6	27.5	6.8	»	»

A la fin de l'expérience, le liquide négatif renferme beaucoup d'ammoniaque. Il possède, en outre, tous les caractères de l'acide azoteux en dissolution dans l'eau; en effet, il réduit immédiatement l'hydrogène sulfuré avec dépôt de soufre, décolore de grandes quantités de

permanganate de potasse, réduit le chlorure d'or; neutralisé par un alcali, il colore en noir le sulfate de protoxyde de fer et dégage des vapeurs rutilantes par l'addition d'acide sulfurique étendu. L'acide azoteux, ainsi que l'a fort bien fait remarquer M. Fremy, peut donc non-seulement prendre naissance, mais encore subsister au sein d'une dissolution aqueuse. J'ajoute que ce liquide conserve ces propriétés pendant plusieurs jours.

IV. Lorsque l'on opère avec l'acide $AzO^{52}H^2O^2$, le dégagement gazeux, nul au début, comme dans le cas précédent, devient bientôt extrêmement rapide et on recueille alors un gaz entièrement absorbable par le sulfate de protoxyde de fer : c'est du deutoxyde d'azote pur; l'hydrogène apparaît à son tour et finit par dominer complétement.

Lorsque le deutoxyde n'existe plus qu'en petite quantité, au lieu de l'absorber par le sulfate de fer, ce qui donne dans ce cas particulier un dosage peu exact, il est préférable d'additionner le mélange gazeux d'oxygène, puis de quelques gouttes de potasse caustique; on ajoute ensuite de l'acide pygrogallique pour absorber l'oxygène en excès. Voici un exemple de ce genre d'analyse :

1° Div. gaz	99.5	$AzO^2 = 4.9$
Après l'action des réactifs	94.6	
2° Gaz (moins AzO^2)	65	120
Oxygène ajouté	55	
Après l'étincelle	30.5	Dim. V = 89.5
Après le pyrogallate	5.1	

D'où l'on déduit :

Deutoxyde d'azote	4.9
Azote	7.4
Hydrogène	87.7

Voici le résultat général de ces nouvelles analyses.

$AzO^{52}H^2O^2$

GAZ	6 h. à 48 h.	48 h. à 60 h.	64 h.	72 h.	80 h.	92 h.
Hydrogène	»	14.7	87.7	94	98.2	100
Azote	»	4.5	7.4	6	1.8	»
Deutoxyde d'azote	100	80.8	4.9	»	»	»

En résumé, dans les expériences que je viens de décrire, l'acide azoteux, le deutoxyde d'azote, l'azote et l'ammoniaque résultent de

l'action réductrice exercée par l'hydrogène sur l'acide $AzO^{5}2H^{2}O^{2}$. On a, par exemple, pour l'acide azoteux :

$$AzO^{5}2H^{2}O^{2} + H^{2} = AzO^{3} + 3H^{2}O^{2}, \text{ etc.}$$

Note concernant l'histoire des benzoates métalliques,
par **M. Fausto SESTINI.**

La composition de beaucoup de benzoates métalliques n'est pas encore établie expérimentalement ; pour d'autres, on ne connaît pas l'eau de cristallisation qu'ils renferment. J'ai eu soin d'achever, avec MM. Cicognani et Zavatti, l'histoire de ce groupe de sels.

Préparation des benzoates. Pour les benzoates des métaux proprement dits, qui sont peu solubles, le procédé par voie directe n'est ni commode, ni expéditif. En les préparant par double décomposition, nous avons observé que si on lavait le benzoate précipité jusqu'à ce qu'il fût bien pur, on n'obtenait que peu de produit, et que dans quelques cas le sel perdait une partie de son acide benzoïque. Mais en versant dans la solution étendue d'un sulfate métallique du benzoate de baryum dissous dans l'eau, le benzoate métallique reste en dissolution et cristallise par évaporation.

Benzoates alcalins. — *Benzoate de potassium* $K.C^{7}H^{5}O^{2}+3H^{2}O$. La solution de ce sel est tout à fait neutre; soumise à l'évaporation spontanée, elle dépose des lames cristallines blanchâtres irrégulières. Ces cristaux sont efflorescents et deviennent opaques et pulvérulents au contact de l'air. La même solution, mise à évaporer sous une cloche en présence d'acide sulfurique, donne des aiguilles incolores et anhydres.

0 gr., 385 de benzoate de potassium cristallisé en lames par évaporation spontanée, échés à 110°, ont perdu 0 gr.,120 de leur poids.

	Calculé.	Trouvé.
$K.C^{7}H^{5}O^{2}$ =	66,25	
$3(H^{2}O)$ =	33,75	31,02

Benzoate de sodium $Na.C^{7}H^{5}O^{2}+H^{2}O$. En faisant évaporer la solution du benzoate de sodium, qui est neutre aux papiers réactifs, l'on obtient une masse blanche formée de petits mamelons qui, vus avec une loupe, présentent sur leurs sommets de petits prismes diaphanes qui en peu de temps deviennent opaques au contact de l'air, par suite de leur efflorescence.

2 gr. de sel cristallisé exposé à 120° ont perdu 0 gr.,189.

	Calculé.	Trouvé.
$Na.C^{7}H^{5}O^{2}$ =	88,89	
$H^{2}O$ =	11,11	9,45

La perte observée tient à l'efflorescence du sel.

Benzoates alcalino-terreux et terreux. Parmi ces benzoates, ceux de magnésium et d'aluminium sont cités dans les ouvrages de chimie sans mention de leur composition chimique.

On a obtenu facilement le premier par voie directe; quant au second, il vaut mieux le préparer par double décomposition entre le sulfate d'aluminium et le benzoate de baryum.

Benzoate de magnésium $Mg''.(C^7H^5O^2)^2 + 3H^2O$. En laissant évaporer la solution de ce benzoate en présence d'acide sulfurique, on obtient des masses sphériques composées de petits prismes obliques; mais en concentrant jusqu'à pellicule, on obtient un masse blanche lamelleuse. La solution du benzoate de magnésium rougit légèrement le papier bleu de tournesol. 1 gr. de ce sel anhydre exige pour se dissoudre 22 c. c. d'eau à 25°.

0 gr., 135 de ce sel cristallisé ont perdu à 110° 0,024 d'eau.

0 gr., 110 de sel desséché à 120° ont donné 0 gr., 0165 d'oxyde de magnésium.

Calculé.		Trouvé.
$Mg''(C^7H^5O)^2 + 3HO^2$		
MgO	15,00	15,00
$(C^7H^5O)^2 + O$	65,75	
$3H^2O$	19,25	19,13

Benzoate d'aluminium $Al^{2\,vi}\left\{\begin{matrix}(CH^5O^2)^3\\(HO)^3\end{matrix}\right. + H^2O$. La solution de ce sel, concentrée fortement par l'évaporation spontanée, a donné dans la saison d'été, au bout de peu de jours, des cristaux blancs réunis en formes dendritiques, renfermant une seule molécule d'eau de cristallisation. Ce sel est très-soluble dans l'eau froide et rougit le papier bleu de tournesol.

0 gr., 200 de sel cristallisé ont perdu à 120° 0 gr., 030 d'eau.

0 gr., 170 de sel anhydre ont donné par la calcination 0 gr., 040 d'alumine anhydre.

Calculé.		Trouvé.
$Al^2\left\{\begin{matrix}(C^7H^5O^2)^3\\(HO)^3\end{matrix}\right. + H^2O$		
H^2O	16,1	15,00
Al^2O^3	18,5	20,00
$(HO.C^7H^5O)^3$	65,4	

Benzoates métalliques. La plupart des benzoates métalliques correspondent à la formule $M''(C^7H^5O^2)^2$.

Benzoate de zinc $Zn''(C^7H^5O^2)^2$. On a préparé ce benzoate par voie

directe et par double décomposition avec le benzoate de baryum et le sulfate de zinc. Dans les deux cas, il a été obtenu anhydre. — Il cristallise en prismes obliques par le refroidissement de sa solution concentrée, et en lames brillantes réunies en masses arborescentes par l'évaporation en présence d'acide sulfurique. Le benzoate de zinc est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude ; en effet, sa solution saturée à froid, portée à l'ébullition, se trouble, et une partie du sel se dépose. Sa solution possède une réaction acide, elle se trouble par l'addition d'alcool.

0 gr., 200 de benzoate de zinc séché à 110° n'ont pas perdu de leur poids et ont donné 0 gr., 0525 d'oxyde de zinc anydre.

Calculé.		Trouvé.
$Zn''.(C^7H^5O^2)^2$		
ZnO	26,45	26,23
$(C^7H^5O)^2O$	73,55	

Benzoate de nickel $Ni''.(C^7H^5O^2)^2 + 3H^2O$. A été préparé par voie directe. — La solution évaporée lentement fournit des croûtes cristallines colorées en vert clair, mélangées à quelques cristaux d'acide benzoïque. Ce sel est efflorescent; il se dissout peu dans l'eau froide, mais il est assez soluble dans l'eau bouillante, et sa solution aqueuse, qui possède une réaction acide, est précipitée par l'alcool.

0 gr., 607 de sel ont perdu à 110° 0 gr., 108 d'eau.

0 gr., 599 de sel anhydre ont donné 0 gr., 105 d'oxyde de nickel.

Calculé.		Trouvé.
$Ni''(C^7H^5O^2)^2 + 8H^2O$		
$^3(H^2O)$	17,94	17,73
NiO	20,44	24,55
$(C^7H^5O^2)^2 + O$	61,62	

Ces résultats de l'analyse semblent indiquer que ce sel neutre devait être mélangé d'un peu de sel basique.

Benzoate de cobalt $Co''.(C^7H^5O^2)^2 + 2H^2O$. Il a été préparé par voie directe. — Il cristallise en lames très-minces, allongées et striées, terminées en pointe. Elles sont brillantes, et vues isolément, elles semblent incolores, mais en masse elles sont couleur fleur de pêcher. Chauffé, ce sel perd son eau de cristallisation et devient d'un beau bleu-violet. Il est très-soluble dans l'eau, sa réaction est acide.

0 gr., 655 de sel cristallisé exposé à 110° ont perdu 0 gr., 082 d'eau.

0 gr., 573 de sel anhydre ont donné 0 gr., 142 d'oxyde de cobalt.

Calculé.		Trouvé.
$Co''.(C^7H^5O^2)^2 + 2H^2O$		
$2H^2O$	11,92	12,51
CoO	23,81	23,03
$(C^7H^5O)^2.O$	64,27	

Benzoate de cuivre $Cu''.(C^7H^5O^2)^2 + 2H^2O$. L'on prépare ce sel par double décomposition entre le sulfate de cuivre et le benzoate de sodium. En réunissant les solutions des deux sels, il se forme un abondant précipité que l'on sépare par filtration, qu'on lave et que l'on sèche à l'air ou dans du papier.

Le benzoate de cuivre se dissout très-peu dans l'eau froide, mais très-bien dans l'eau bouillante, qui le dépose par le refroidissement en belles lames rhomboïdales étroites et allongées, bleu clair, et se réunissant en groupes sphériques. Ce sel, exposé pendant quelque temps à l'action de la chaleur, perd son eau de cristallisation et acquiert une couleur bleu foncé. La solution aqueuse bouillante est acide.

0 gr., 305 de sel cristallisé ont perdu à 110° 0 gr., 034 d'eau, et ont donné 0 gr., 271 de sel anhydre.

Calculé.		Trouvé.
$Cu''.(C^7H^5O^2)^2 + 2H^2O$		
$2H^2O$	11,14	11,27
$Cu''(C^7H^5O^2)^2$	88,86	88,73

Benzoates d'étain. La solution des benzoates donne, comme on sait, un précipité par le chlorure stanneux aussi bien que par le chlorure stannique. Dans le premier cas, le précipité que nous avons obtenu était blanc rougeâtre; dans le second cas, il était tout à fait incolore. Ces deux précipités sont insolubles dans l'eau. Le premier est certainement du benzoate d'étain $= Sn''.(C^7H^5O^2)^2$; le second paraît être une combinaison moléculaire d'acide stannique et d'acide benzoïque.

0 gr., 353 de benzoate stanneux ont perdu à 110° 0 gr., 017 d'eau; et 0 gr., 336 de sel anhydre ont donné 0 gr., 142 d'anhydride stannique, correspondant à 0 gr., 134 d'anhydride stanneux.

Calculé (1).		Trouvé.
$Sn.(C^7H^5O^2)^2 + H^2O$		
H^2O	5,00	4,81
SnO	37,02	37,02
$(C^7H^5O)^2O$	57,98	

(1) Il y a là une erreur de calcul, car la formule de l'auteur donne : $H^2O = 4,76$; $SnO = 35,45$, et $(C^7H^5O)^2O = 59,79$. (*Rédaction.*)

Le second précipité nous donna, au contraire, des résultats tout à fait différents.

0 gr., 623 de cette combinaison perdirent à 110° 0 gr., 102 d'eau, et par la calcination il laissa 0 gr., 428 d'anhydride stannique, correspondant à 0 gr., 530 d'acide stannique.

On peut conclure de là que le benzoate stannique est une combinaison de 9 molécules d'acide stannique avec une molécule d'acide benzoïque et 9 d'eau.

	Calculé.	Trouvé.
$9(SnO^4H^4)$	= 1674 = 85,5	85,1
C^7H [illegible]	2	
$9H^2$ [illegible]	3	8,2

Le benzoat [illegible] est décrit dans les ouvrages comme un [illegible] ut cristalliser sous forme d'aiguilles. Sa pr[illegible] s a pas permis de déterminer définitiv[illegible]

On décrit [illegible] imie un benzoate ferrique cristallisé en [illegible] t en dissolvant l'oxyde ferrique hydraté dans [illegible] cide benzoïque. Mais en agissant ainsi, soit à [illegible] a [illegible] s avons obtenu de l'acide benzoïque cristallisé qui conten[illegible] 5 à 1 % seulement de sesquioxyde de fer.

Action des vapeurs de métaux alcalins sur la fonte en fusion, par MM. Charles GIRARD et Jules POULAIN.

Pour faire réagir sur la fonte en fusion les vapeurs de sodium ou de potassium, nous chauffons l'un de ces derniers métaux dans une cornue en fer, entre 200° et 250°, en maintenant la pression entre 5 et 6 atmosphères. A ce moment, nous dirigeons dans le sein de la masse de fonte en fusion le courant de vapeurs métalliques obtenues : La masse se boursoufle, et nous obtenons un alliage de la fonte avec l'un des métaux alcalins susmentionnés.

(Les alliages produits avec la fonte et le sodium ou potassium, quoique très-durs, sont malléables, et peuvent être forgés et soudés.)

Ces alliages s'oxydent rapidement dans l'air et dans l'eau, et se décomposent très-facilement lorsque, les maintenant en fusion, on injecte dans leur masse un courant d'air, de vapeur d'eau, ou d'oxyde de carbone. Dans cette double action de vapeurs de sodium et d'air, par exemple, la totalité des métalloïdes contenus dans la fonte est attaquée, et le résultat final est du fer pur, pouvant se souder ou être martelé.

Dans certains cas, le métal résultant de cette action pourra présenter les propriétés de l'acier.

Afin de faciliter l'entraînement des vapeurs métalliques, nous pouvons mélanger des carbures riches en hydrogène au sodium ou au potassium contenus dans la cornue de vaporisation.

Nous pouvons aussi, en remplacement du sodium ou du potassium agissant seuls, employer un alliage de ces métaux, entre autre celui composé de 4 p. de potassium (fondant à 50°) et de 2,5 p. de sodium (fusible à 90°). Cet alliage, qui a la consistance et l'aspect du mercure, a son point de solidification à 8°, et est, par conséquent, liquide à la température ordinaire; il se prépare sous l'huile de naphte.

Nous ferons remarquer qu'en outre de la transformation directe de la fonte en fer ou en acier, que l'emploi du sodium et du potassium permet d'obtenir, l'action de ces métaux produit d'autres avantages.

Ils permettent d'employer des fontes qui, bien que contenant du manganèse, ont été jusqu'ici réputées mauvaises, et ne peuvent être traitées par le procédé Bessemer, soit à cause de la quantité de carbone, soit à cause de la quantité de soufre et de phosphore qu'elles contiennent. Il est en effet constaté, aujourd'hui, que le procédé Bessemer, loin d'éliminer le soufre et le phosphore dans les fontes, tend plutôt à accumuler ces métalloïdes.

Les fontes dites « chaudes » contenant du silicium et du manganèse doivent, en partie, leur supériorité au pouvoir calorifique du silicium (7800c), dont le produit d'oxydation, la silice, corps solide, n'absorbe pour se dégager que très-peu de chaleur, d'où liquéfaction plus complète du bain. — Au contraire, le carbone, dans les mêmes conditions, donne lieu à un fort dégagement d'étincelles produites par les gaz qui traversent la masse (acide carbonique, oxyde de carbone); ces derniers, empruntant à la masse ambiante une assez grande quantité de chaleur, favorisent l'épaississement du bain.

Dans notre procédé ce dernier inconvénient disparaît en partie, les gaz produits par la combustion du carbone, du soufre et du phosphore se combinant avec la soude ou la potasse entraînées mécaniquement à travers la masse, par suite de l'oxydation du sodium ou du potassium.

L'action directe du sodium ou du potassium en vapeurs dans la fonte fondue peut être remplacée en ajoutant au mélange de minerai de fer, de combustible et de castine, soit du chlorure de sodium, soit du carbonate de soude, ou les sels correspondants de potasse, ou un mélange de ces sels. Un minerai étant donné, on arrive ainsi, en le

fondant avec du coke ou de la houille, à un résultat analogue à celui fourni par l'emploi du charbon de bois. Nous ajouterons cependant que, dans le premier cas, le courant d'air froid ou chaud devra être maintenu plus longtemps que lors du traitement au bois; cette action prolongée de l'air froid ou chaud dans le haut-fourneau pouvant présenter des inconvénients, on y remédiera facilement en dirigeant les alliages de fonte et de sodium ou de potassium dans un convertisseur, dans lequel ils subissent l'action définitive du courant d'air; par ce procédé la marche du haut-fourneau reste la même que dans les opérations ordinaires.

Nous arrivons pratiquement à assimiler au coke ou à la houille les sels alcalins correspondant à ceux fournis par le charbon de bois, soit en arrosant d'avance le combustible avec le mélange de solutions alcalines susdit, et en le laissant sécher dans les magasins, soit en introduisant les sels divisés et mélangés dans la masse, soit enfin en laissant tomber sur le combustible ou le minerai, au moment du chargement, une solution concentrée des divers sels.

Nous nous proposons de continuer nos essais sur les alliages et les combinaisons du sodium et du potassium avec la plupart des autres métaux.

Note sur l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'hydrure d'octyle, par MM. de CLERMONT et FONTAINE.

Il a paru intéressant d'essayer si la méthode générale de synthèse des acides gras volatils indiquée par M. Th. Harnitz-Harnitsky (1) et vérifiée par lui pour les acides acétique et caproïque était applicable aux termes plus élevés de cette série; cette méthode, on se le rappelle, consiste à faire agir l'oxychlorure de carbone sur l'hydrocarbure C^nH^{2n+2} et à décomposer le chlorure acide ainsi obtenu par l'eau.

Les équations suivantes rendent compte de ces réactions :

$$C^nH^{2n+2} + COCl^2 = C^{n+1}H^{2n+1}OCl + HCl$$

$$C^{n+1}H^{2n+1}OCl + H^2O = C^{n+1}H^{2n+2}O^2 + HCl.$$

Dans l'expérience dont il est question ici, on a fait usage d'hydrure d'octyle, en vue de préparer l'acide $C^9H^{18}O^2$. L'hydrure d'octyle a été obtenu par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique dilué sur l'iodure d'octyle dérivé de l'huile de ricin; il a été purifié au moyen de traitements avec l'acide nitrique et de rectifications sur du sodium jusqu'à ce qu'il présentât le point d'ébullition constant de 125°.

(1) *Comptes rendus* des séances de l'Académie des sciences, 1er mai 1865.

5 grammes de cet hydrure d'octyle ont été mélangés avec 3 grammes et demi d'oxychlorure de carbone liquide dans un tube scellé, et chauffés pendant 10 heures à 140° au bain d'huile; au bout de ce temps aucune réaction n'ayant eu lieu, on a porté la température à 180° et on l'y a maintenue pendant 10 heures; lorsqu'on a ouvert le tube on s'est assuré que les deux corps n'avaient pas réagi l'un sur l'autre, et on a pu retirer par la distillation d'abord l'oxychlorure de carbone, ensuite l'hydrure d'octyle. Pendant la volatilisation de celui-ci le thermomètre ne s'est pas élevé au-dessus de 125°.

Ces faits prouvent que l'hydrure d'octyle n'agit pas sur l'oxychlorure de carbone dans les circonstances qu'on avait choisies, mais ils n'excluent en aucune façon la possibilité de voir réagir ces deux corps l'un sur l'autre, les conditions d'expérience étant modifiées.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Union directe du trichlorure de phosphore avec le soufre, par M. L. HENRY (1).

Du soufre (1 atome) fut chauffé à 130° avec du trichlorure de phosphore (1 molécule), en tube scellé ; le soufre, qui était en excès, disparut complétement, et l'excès cristallisa par le refroidissement. Le liquide, soumis à la distillation, est incolore; c'est du sulfochlorure de phosphore $PSCl^3$, bouillant à 125-128°, fumant à l'air. L'eau ne le décompose que lentement. L'auteur ne l'a pas analysé, mais son mode de formation et ses caractères suffisent à en établir la nature.

Cette combinaison ne se fait pas à la température d'ébullition du trichlorure de phosphore, c'est-à-dire à 78°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 638. N° 18 (1869).

Sur la synthèse de l'hydroxylamine, par MM. LUDWIG et Th. HEIN (1).

Les auteurs ont réussi à préparer l'hydroxylamine AzH^3O par l'action de l'hydrogène naissant sur le bioxyde d'azote. On fait passer régulièrement le bioxyde pur, renfermé dans un gazomètre, à travers une série de ballons renfermant un mélange bouillant d'acide chlorhydrique et d'étain, ou bien, si l'on veut opérer à froid, en ajoutant un peu de chlorure de platine à l'acide chlorhydrique. On ne peut pas remplacer l'étain par le zinc, car la réduction est alors trop énergique et ne donne naissance qu'à de l'ammoniaque.

La réaction se fait avec élévation de la température. Après quelques heures, on décante le liquide, on l'étend d'eau, on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré et on évapore la liqueur filtrée au bain-marie. Le résidu salin, qui est composé environ pour la moitié de sel ammoniac, est lavé d'abord à l'alcool absolu froid pour lui enlever un peu de chlorure de fer, puis épuisé par de l'alcool absolu bouillant qui dissout le chlorhydrate d'hydroxylamine avec des traces de sel ammoniac qu'on précipite en ajoutant quelques gouttes de chlorure de platine. Par l'addition d'éther à la solution filtrée, le chlorhydrate d'hydroxylamine se dépose en petits cristaux qu'on lave à l'éther et qu'on fait recristalliser dans l'alcool absolu.

Sur l'origine du gaz azoté dans l'oxygène réputé pur, par M. Aug. HOUZEAU (2).

L'azote peut provenir de l'air atmosphérique, dont l'adhérence aux parois des tubes et des appareils en verre est très-forte, à tel point qu'un balayage préalable de ces tubes et de ces appareils par de grandes quantité d'oxygène est insuffisant pour chasser les dernières traces de l'air énergiquement retenu par les parois.

Sur le trichlorure d'iode, par M. J. PHILIPP (3).

La décomposition du trichlorure d'iode par l'eau donne, non de l'acide iodeux, mais de l'acide iodique et de l'iode libre, ce qui tend à montrer que ICl^3 n'est pas une molécule unique, mais renferme $ICl + Cl^2$. Le chlorure d'iode ICl se comporte à l'égard des bases comme une molécule de chlore ou d'iode :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 671. N° 18 (1869).
(2) *Comptes rendus*, t. LXX, p. 39.
(3) *Deutsche chemiche Gesellschaft*, t. III, p. 4. (1870).

$$3I^2 + 3R^2O = RIO^3 + 5RI$$
$$3ICl + 3R^2O = RIO^3 + 3RCl + 2RI.$$

Par l'action du chlore sur ces produits, en présence d'un excès de base, il se forme des periodates. Si donc $ICl^3 = ICl + Cl^2$, on doit, dans certaines circonstances, donner naissance à des periodates. Ce cas se produit lorsqu'on fait agir le trichlorure d'iode sur l'oxyde d'argent.

Sur quelques réactions de l'acide sulfurique anhydre et sur un nouveau mode de formation de l'oxysulfure de carbone, par **M. H. E. ARMSTRONG** (1).

M. Schutzenberger, en faisant agir l'anhydride sulfurique sur le tétrachlorure de carbone, a obtenu de l'oxychlorure de carbone et du bichlorure anhydrosulfurique $O\begin{matrix}SO^2Cl\\SO^2Cl\end{matrix}$ différant du chlorure de M. H. Rose en ce qu'il bout à 130° et non à 145° (2). L'auteur qui a répété cette expérience, a trouvé que ce dernier chlorure bout réellement à 144-148°.

En faisant agir l'anhydride sulfurique sur le chloroforme, on obtient le même chlorure mélangé de monochlorhydrine sulfurique SO^3HCl, mais pas de chlorure de formyle HCOCl; il se dégage de l'oxyde de carbone.

L'anhydride sulfurique réagit régulièrement, à la température du bain-marie, sur le sulfure de carbone; il s'établit un dégagement régulier de gaz qui est composé d'acide sulfureux et d'oxysulfure de carbone. Si l'on a employé deux équivalents égaux de sulfure de carbone et d'anhydride sulfurique, le résidu est du soufre pur :

$$CS^2 + SO^3 = COS + SO^2 + S.$$

L'auteur a également observé la formation d'oxysulfure de carbone en chauffant à 180° du sulfure de carbone avec de l'anhydride chromique.

Sur le chlorophosphure d'azote, par **M. WICHELHAUS** (3).

La composition de ce corps répond exactement à la formule $PAzCl^2$ que lui a assignée Laurent, mais sa densité de vapeur montre que cette formule doit être triplée, $P^3Az^3Cl^6$. Il fond à 114° (Gladstone) et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 712. N° 19 (1869).
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 198 (1869).
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 163 (1870). N° 4.

bout à 250-260° ; il distille dans le vide vers 160°. Sa densité de vapeur, prise dans un bain d'alliage de plomb et d'étain à parties égales (alliage qui fond à 180-190°), a été trouvée égale à 12,7-12,6; la formule $P^3Az^3Cl^6$ exige 12,05. La meilleure manière de préparer ce corps consiste à faire réagir le perchlorure de phosphore sur le sel ammoniac ; le rendement est très-faible. Pour l'avoir pur, il faut le sublimer. Il se présente en tables hexagonales, du type rhomboïdal droit : rapport des axes=0,4417 : 1 : 1,8165 ; p : b=113°50′ ; q : b=151°10′.

L'éther altère le chlorophosphure d'azote. L'eau et l'alcool doivent donner naissance à des produits très-divers, car les 6 atomes de chlore peuvent successivement être remplacés. L'auteur met en doute l'existence des acides azo- et d[illegible]iques de M. Gladstone.

L'hydrogène naissant [illegible] chlorophosphure d'azote, en produisant de l'hydrogène p[illegible]

Sur la formation de l'hydrog[illegible]lfuré, par M. J. MYERS (1).

Lorsqu'on fait p[illegible] de vapeur d'eau sur du soufre chauffé à l'ébullition, [illegible]nmédiatement l'odeur de l'hydrogène sulfur[illegible]se dans le récipient est acide et renferme de l[illegible] pour distinguer ce dernier de l'acide thiosulfurique (hypos[illegible], l'auteur emploie une solution d'acide chromique qui produit un précipité brun ou une coloration avec l'acide thiosulfurique, tandis que l'acide pentathionique ne le colore pas. La réaction du soufre sur l'eau peut être exprimée par l'équation :

$$10S + 6H^2O = H^2S^5O^6 + 5H^2S.$$

Sur les spectres de l'acide azoteux et du peroxyde d'azote, par M. E. LUCK (2).

Le spectre d'absorption de l'anhydride azoteux, observé pendant sa distillation qui commence à + 2°, présente 21 raies d'absorption placées entre les raies 35 et 71, et 6 bandes plus larges entre les raies 73 et 90 (celle du sodium étant 50). Ces raies, dont l'auteur décrit les positions, ne peuvent pas être observées simultanément ; celles situées dans le rouge se produisent lorsque les vapeurs sont plus denses, celles placées dans le bleu s'observent au contraire avec une plus grande dilution de ces vapeurs. Le spectre est le même lorsque l'on enferme

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CVIII, p. 123 (1869), n° 18.
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 402 (1869).

l'anhydride azoteux bleu dans un tube scellé et qu'on observe la vapeur brune qui remplit le tube.

Les vapeurs du peroxyde d'azote présentent le même spectre. On pourrait admettre, ou bien que le peroxyde d'azote est formé d'anhydride azoteux et d'anhydride azotique, ou bien que l'anhydride azoteux Az^2O^3 se dédouble complétement par la chaleur en peroxyde d'azote AzO^2 et oxyde azoteux, dédoublement qui s'observe en effet toujours dans la distillation de l'anhydride azoteux.

Spectre d'absorption du perchlorure de manganèse, par M. E. LUCK (1).

Le perchlorure de manganèse Mn^2Cl^7 obtenu en ajoutant du chlorure de sodium fondu à une solution de permanganate de potasse dans de l'acide sulfurique fumant, forme des vapeurs brunâtres qui présentent 8 raies d'absorption, dont 4 très-fines associées deux à deux, et 4 plus larges; les premières sont placées aux numéros 66, 67, 68 et 69, les secondes entre 73 et 84, la raie du sodium étant 50 et celle de Sr 8, 98.

Sur les densités des solutions salines, par M. Th. GERLACH (2).

Nous ne pouvons que mentionner ce travail très-étendu et très-utile, qui se compose de nombreux tableaux donnant la densité des solutions des sels les plus employés dans l'industrie : carbonates, chlorures, bromures, iodures, hyposulfites, sulfates, phosphates, etc.

Sur des sulfosels nouveaux, par M. R. SCHNEIDER (3).

Sulfoferrite d'argent $Ag^2Fe^2S^4 = Fe^2S^3.AgS$. Aiguilles flexibles, légèrement aplaties, noires et brillantes, qu'on obtient en ajoutant peu à peu une solution étendue d'azotate d'argent (2 mol.) à du sulfoferrite de potassium (1 mol.) en suspension dans l'eau. Vu au microscope, ce corps montre une parfaite homogénéité. Il est insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air sec, mais devenant brun à l'air humide par suite de l'oxydation du sulfure de fer. L'acide chlorhydrique très-étendu l'attaque à peine froid, mais l'acide concentré l'attaque immédiatement. Chauffé dans un tube, il fond, donne un sublimé de soufre et un résidu qui paraît renfermer du sulfure ferreux et de l'argent.

Si l'on ajoute une plus grande quantité d'azotate d'argent au sulfo-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 405 (1869).
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 245 (1869).
(3) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXVIII, p. 299, 1869, n° 10.

ferrite de potassium, une partie du fer est remplacée par de l'argent, mais avec une grande lenteur.

Sulfoferrite de sodium hydraté $Na^2Fe^2S^4 + 4H^2O$. Lorsqu'on fond une partie de fer en poudre avec 6 parties de soude sèche et 6 parties de soufre, on obtient une masse verte, à texture fibreuse, devenant brune à l'air humide. Si l'on épuise cette masse par l'eau, on dissout du sulfate et du polysulfure de sodium et il reste une poudre brune qui, exprimée dans du papier, forme une masse feutrée devenant brillante par le frottement. Lorsqu'on traite ce corps en suspension dans l'eau par de l'azotate d'argent, tout le sodium et la moitié du fer se dissolvent à l'état d'azotate, et le fer dissous se trouve à l'état de sel ferreux; en même temps il se forme une poudre cristalline noire, insoluble, renfermant tout l'argent ajouté et la moitié du fer à l'état de sulfure. Dans cette réaction, il entre 4 molécules d'azotate d'argent pour 1 molécule de sulfoferrite. Comme celui-ci cède du ferrosum, l'auteur l'envisage comme renfermant $\left.\begin{matrix}Na^2S\\Fe''S\end{matrix}\right\}Fe^{IV}S^2$, et il représente la réaction précédente par l'équation :

$$\left.\begin{matrix}Na^2S\\Fe''S\end{matrix}\right\}Fe^{IV}S^2 + 4AgAzO^3 = 2NaAzO^3 + Fe''Az^2O^6 + (Ag^2S)^2Fe^{IV}S^2.$$

La poudre noire renferme en effet Ag^4FeS^4. Le chlorure de cadmium se comporte comme l'azotate d'argent et fournit une poudre cristalline brun-noir qui renferme $(CdS)^2Fe^{IV}S^2 = Cd^2FeS^4$.

Le sulfoferrite de sodium qui renferme, comme produit accessoire, un peu d'hyposulfite de fer et de sodium, peut être chauffé à 100° sans altération; à cette température il ne perd que la moitié de son eau. A 120° il brûle en dégageant de l'acide sulfureux. Chauffé dans l'acide carbonique, il perd toute son eau, mais il dégage, en même temps, un peu d'hydrogène sulfuré. L'acide chlorhydrique le décompose.

Sulfobismuthite de sodium, $Na^2Bi^2S^4 = Bi^2S^3,Na^2S$. Petits prismes très-brillants, d'un gris d'acier, offrant les mêmes caractères que la combinaison potassique (1) et se préparant de même. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il se réduit en laissant un résidu de bismuth et de sulfure de sodium irréductible.

Cuprosulfure cuproso-potassique, $K^2Cu^8S^6 = K^2S,3(Cu^2)''S.2Cu''S$. On l'obtient en maintenant en fusion, pendant quelques minutes, un mélange de 1 partie de cuivre en poudre, 6 parties de carbonate potassique et 6 parties de soufre. En reprenant la masse par de l'eau, il

(1) Voy. *Bulletin de la Soc. chimique*, t. XII, p. 246.

reste des lamelles quadrangulaires, très-brillantes, d'un bleu d'acier, qui présentent la composition indiquée.

Ce corps est inaltérable à l'air et à l'eau; l'acide chlorhydrique étendu l'attaque à peine; l'acide plus concentré le décompose. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il perd 1 atome de soufre; le résidu cristallin est attaquable par l'acide chlorhydrique très-étendu, qui laisse du sulfure cuivreux; comme ce dernier irréductible par l'hydrogène, ainsi que le sulfure de potassium, il est clair que le soufre qui est enlevé à la combinaison provient du sulfure cuivrique; ce qui justifie l'interprétation donnée à la formule brute.

Si l'on traite ce sulfure complexe par une solution étendue d'azotate d'argent, il devient d'un blanc d'argent, sans changer de forme; du cuivre se dissout; le résidu cristallin se comporte comme un mélange d'argent et de sulfure d'argent. D'après la quantité d'azotate d'argent employé, la réaction s'exprime par l'équation :

$$\left.\begin{matrix}K^2S\\3Cu^2S\end{matrix}\right\}Cu^2S^2 + 18AgAzO^3 = 2KAzO^3 + 8CuAz^2O^6 + 6Ag^2S + 6Ag.$$

Cuprosulfure cuproso-sodique, $Na^4Cu^6S^6 = 2Na^2S,2Cu^2S,2CuS$ (pourquoi ne pas dédoubler cette formule?). Ce sulfure, qui n'a pas la composition du sulfure potassique précédent, quoiqu'il s'obtienne dans les mêmes circonstances, forme des prismes miscroscopiques d'un noir bleu, attirant l'humidité de l'air en se décomposant en partie. L'acide chlorhydrique l'attaque. Il fond au-dessous du rouge, sans décomposition, à l'abri de l'air; mais au contact de l'air, il brûle. Chauffé dans l'hydrogène, il perd 1/6 de son soufre.

Cuprosulfure ferroso-cuproso-potassique, $K^2FeCu^3S^4 = K^2S,FeS(Cu^2)S.Cu''S$. Cette combinaison, qui se rapproche du cuivre panaché, s'obtient en fondant un mélange de 10 p. 5 de cuivre en poudre, 3 parties de fer, 72 parties de carbonate potassique et 72 parties de soufre. La masse fondue reprise par l'eau laisse des lamelles cristallines à couleur changeante, bleu et rouge. L'auteur penche pour la formule indiquée ci-dessus, en raison de l'existence des combinaisons précédentes, quoique la composition de ce sulfure soit aussi bien exprimée par $2K^2S,3Cu^2S.Fe^2S^3$. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il se transforme en sulfure de potassium, sulfure ferreux et sulfure cuivreux.

La *combinaison sodique* correspondante s'obtient de même; elle forme des lamelles bronzées, à éclat métallique.

Sur quelques iodures, par M. Ed. BRUCKEL (1).

Iodure cuivreux. Cet iodure cristallise en tétraèdres, il est jaune verdâtre et se fonce à la lumière. Le cuivre n'attaque pas l'acide iodhydrique incolore; mais dès que celui-ci commence à se décomposer, il se forme de l'iodure cuivreux pulvérulent. On obtient le plus facilement cet iodure cristallisé en attaquant le sulfure de cuivre par l'acide iodhydrique.

Iodures doubles. Lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à une solution d'iodomercurate de potassium, on obtient un précipité jaune qui devient rouge lorsqu'on le chauffe sous l'eau et qui reprend sa couleur par le refroidissement. Le précipité obtenu par le sulfate de cuivre additionné d'acide sulfureux présente un phénomène analogue; il est d'un rouge vif à froid et noir à chaud.

L'auteur pense que ces précipités sont des mélanges d'iodures insolubles, car on peut les obtenir par le simple mélange. L'iodure d'argent possède, pour les rayons rouges, un pouvoir absorbant plus faible à froid qu'à chaud, et vers 100° sa lumière réfléchie est rouge et s'ajoute à la couleur de l'iodure mercurique, qui lui-même devient plus foncé à chaud. Le composé cuivreux doit sans doute sa propriété à des circonstances analogues (2).

Analyse des iodures insolubles. La méthode se base sur la solubilité des iodures mercurique, cuivreux, plombique et argentique dans l'hyposulfite de soude, et sur la précipitation des métaux par le sulfure ammonique ; l'iode reste alors dissous. La solution est ensuite évaporée et le résidu calciné avec de la soude pour détruire le pentathionate formé, et l'iode est dosé dans la solution du résidu.

Sur un sulfate sodico-magnésien naturel, par M. TSCHERMACK (3).

Ce sel a été trouvé par M. Simony, à Hallstadt, accompagnant l'anhydrite, le sel gemme et le sulfate de soude. Il forme des couches vert bleuâtre ou des géodes de petits cristaux; sa coloration est due à du fer. La forme des cristaux appartient au système monoclinique; $a : b : c = 1 : 0,7453 : 0,5041$; $ac = 78° 31'$. Ce sel renferme $MgSO^4,Na^2SO^4,4H^2O$. Il ne perd qu'une partie de son eau à 100°; il

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 123 (1870), n° 3.

(2) Voir la note de MM. E. Willm et Eug. Caventou, *Bulletin Soc. chim.*, t. XIII, p. 220, mars 1870.

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. CVIII, p. 59. N° 17 (869).

diffère donc dans sa constitution de l'astrakanite (et de la blœdite), qui s'effleurit complétement à l'air. L'auteur nomme ce sel naturel *simonyite*.

Sur de nouveaux chlorures doubles des bases ammoniacales du platine, par M. J. THOMSEN (1).

Lorsqu'à une solution de chlorure de platosammonium on ajoute une solution ammoniacale d'un sel de cuivre, de zinc, de cadmium, de nickel, d'argent, on obtient des dérivés possédant la composition centésimale des sels décrits par Buckton, mais doués de propriétés tout à fait différentes. Le premier chlorure double de cet ordre qui ait été décrit est celui de Millon et Commaille, obtenu en traitant le bichlorure de platine par une solution ammoniacale concentrée de chlorure cuivreux; on obtient ainsi un précipité cristallin violet $CuCl,PtCl,Az^2H^6$ (2).

Ces nouveaux chlorures doubles sont souvent cristallisés en longs prismes diversement colorés suivant la nature du métal. Sauf le sel d'argent qui perd de l'ammoniaque, ils supportent une température de 120° sans s'altérer; chauffés plus fort, ils se décomposent tous en donnant du sel ammoniac, de l'acide chlorhydrique et de l'azote, et un résidu formé de platine et de chlorure métallique. Ils sont insolubles ou peu solubles dans l'eau et dans l'ammoniaque, solubles dans l'acide chlorhydrique d'où l'ammoniaque les reprécipite. Les sels de Buckton, au contraire, sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'acide chlorhydrique (ils sont obtenus par l'addition d'une solution chlorhydrique du chlorure métallique à la solution de la première base de Reiset, $PtCl.Az^2H^6 + HO$).

L'auteur représente par les formules suivantes la composition des sels de Buckton, du sel vert de Magnus et des chlorures doubles qu'il a obtenus :

Buckton $RCl,AzH^3.HCl,AzH^2Pt$, soluble dans l'eau, insoluble dans HCl.
Magnus $PtCl,AzH^3.HCl,AzH^2Pt$, insoluble dans l'eau et dans HCl.
Thomsen $PtCl,AzH^3.HCl,AzH^2R$, insoluble dans l'eau, soluble dans HCl.

Sur les bases ammoniaco-cobaltiques, par M. W. GIBBS (3).

MM. Gibbs et Genth ont montré, dans un travail antérieur, que la xanthocobaltamine n'est pas le seul produit de l'action de l'acide

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 668. N° 18 (1869).
(2) Notation en équivalents.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 42, (1869), n° 1.

azoteux sur une solution ammoniacale de cobalt, et qu'il se forme très-probablement une autre base. Dans un mémoire postérieur, l'auteur a décrit les propriétés du sulfure de cette base qu'il nomme flavocobaltamine.

Il annonce aujourd'hui que le chlorure de xanthocobaltamine renferme $10AzH^3.Co^2(AzO^2)^2.Cl^4$ et qu'il peut être envisagé comme le chlorure de purpuréocobaltamine, dans lequel 2Cl sont remplacés par $2(AzO^2)$.

Si l'on ajoute une solution chaude de chlorure purpuréocobaltique dans une solution d'azotite de sodium acidulée par l'acide acétique, il se forme une solution orange qui, par le refroidissement, laisse déposer des cristaux de chlorure flavocobaltique

$$10AzH^3Co^2(AzO^2)^4Cl^2 + 2H^2O$$

d'après l'équation

$$10AzH^3.Co.Cl^6 + 4NaAzO^2 = 10AzH^3.Co^2(AzO^2)^2Cl^4 + 4NaCl.$$

Le chlorure flavocobaltique ressemble au chlorure xanthocobaltique; il donne de beaux sels doubles avec les chlorures d'or, de platine, d'étain, de mercure et d'autres métaux. Traité par l'azotate d'argent, l'oxalate d'ammonium, le ferrocyanure de potassium, il donne le sel xanthocobaltique correspondant et de l'azotite d'argent, d'ammonium, de potassium.

Le sulfate flavocobaltique $10AzH^3.Co^2(AzO^2)^4SO^4$

et l'azotate $10AzH^3.Co^2(AzO^2)^4(AzO^3)^2$

sont cristallins comme le chlorure, orange foncé, solubles dans l'eau bouillante, et donnent des précipités floconneux avec les cyanures alcalins et avec les azotates de platine, de cobalt, de nickel et de cadmium, ce qui n'a pas lieu avec l'azotate xanthocobaltique.

Lorsqu'on traite le chlorure purpuréocobaltique par l'azotate d'argent, on obtient une solution brun-orange qui laisse déposer par l'évaporation des cristaux octaédriques de la formule

$$10AzH^3.Co^2(AzO^2)^6.$$

L'existence de ce sel montre très-clairement les relations des composés xantho- et flavocobaltiques avec les composés purpuréobaltiques

Chlorure purpuréocobaltique	$10AzH^3.Co^2.Cl^6$
Chlorure xanthocobaltique	$10AzH^3.Co^2.(AzO^2)^2Cl^4$
Chlorure flavocobaltique	$10AzH^3.Co^2.(AzO^2)^4Cl^2$
	$10AzH^3.Co^2.(AzO^2)^6$

La théorie indique encore trois combinaisons intermédiaires ren-

fermant $(Az\Theta^2)Cl^5$, $(Az\Theta^2)^3Cl^3$ et $(Az\Theta^2,^5Cl$; mais jusqu'à présent l'auteur n'est arrivé à aucun indice de leur existence.

Si l'on part de ce fait, que les sels lutéocobaltiques renferment $2AzH^3$ de plus que les sels roséo- et purpuréocobaltiques, on peut en conclure que ces derniers ont deux atomicités libres. Dans le fait, quelques-uns de leurs sels s'unissent directement au brome et à l'iode en donnant des combinaisons cristallines peu stables.

Ainsi la solution d'azotate purpuréocobaltique donne avec le brome des cristaux oranges.

De l'action de l'oxyde de cuivre sur les sels ammoniacaux, par M. J. TUETTSCHEW (1).

Oxyde de cuivre et chlorure d'ammonium. L'oxyde de cuivre obtenu par calcination du nitrate ne réagit que très-difficilement sur une solution de sel ammoniac ; si l'on emploie au contraire l'oxyde obtenu par précipitation, il s'établit facilement une réaction ; l'oxyde devient vert, sans dégagement d'ammoniaque. Si l'on évapore à sec après une ébullition prolongée et que l'on traite le résidu par l'eau, on obtient une solution bleu clair et une poudre vert pomme insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque, et constituant un oxychlorure $2(CuCl + 3CuO) + 9HO$ (en équivalents).

Oxyde de cuivre et sulfate d'ammonium. Par une ébullition prolongée, la solution devient d'un bleu foncé, sans dégager d'ammoniaque. Le résidu de la dessiccation, repris par l'eau, fournit une poudre vert pomme et une solution d'un bleu intense. La poudre possède une composition très-rapprochée de celle de la brochantite.

	Poudre verte	Brochantite
CuO	67.87	67.75
SO^3	18.73	18.88
HO	13.40	12.81

Par la calcination elle perd de l'eau et de l'acide sulfurique. La solution bleue renferme du sulfate d'ammoniaque et du sulfate ammoniaco-cuivrique qu'on peut séparer par addition d'alcool.

Oxyde de cuivre et carbonate d'ammonium. Une partie de l'oxyde se dissout, l'autre se transforme en une poudre verte ayant la composition de la malachite.

Oxyde de cuivre et azotate d'ammonium. Il se forme une solution bleue et une poudre verdâtre qui constitue un azotate basique

$$2(6CuO,AzO^5) + 15HO.$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 109.

Sur les combinaisons du tantale et du niobium, par M. C. RAMMELSBERG (1).

Dans ce mémoire très-étendu, dont nous ne pouvons donner qu'un aperçu général, l'auteur fait l'historique de ces deux métaux et de leurs combinaisons. Il fait voir par suite de quelle erreur H. Rose avait donné une fausse interprétation aux résultats de ses recherches. Ce savant avait méconnu l'existence de l'oxygène dans un chlorure de niobium, celui qu'il a nommé *chlorure hyponiobique* et auquel il assignait la formule Nb^2Cl^3; ce chlorure offrait cela de particulier que le chlore ne le transformait pas dans l'autre chlorure $NbCl^2$ (d'après Rose). C'est à M. Marignac et à M. Blomstand qu'on doit l'explication de ce fait; en effet, ces savants ont reconnu que le chlorure hyponiobique constitue un oxychlorure auquel M. Marignac a assigné la formule $NbOCl^3$, l'autre chlorure devenant $NbCl^5$ (avec le poids atomique 94 déterminé par M. Marignac, tandis que H. Rose avait été conduit au nombre 96,45 par la détermination du chlore dans l'oxychlorure). C'est par l'étude des fluorures et oxyfluorures de niobium que M. Marignac a élucidé ces questions; l'étude des mêmes composés du tantale a démontré que ce dernier métal donne des combinaisons de même ordre que le niobium (2).

Il est à remarquer que les analyses de Rose s'accordent en général beaucoup mieux avec les formules de M. Marignac qu'avec les siennes propres.

L'auteur passe en revue toutes les combinaisons du niobium et du tantale, ramenant toutes leurs formules au niobium et au tantale pentatomiques (Nb = 94, Ta = 182), en citant à l'appui les analyses qui en ont été faites. Les acides tantalique et niobique anhydres, par exemple, sont Ta^2O^5 et Nb^2O^5, et non TaO^2 et NbO^2. Nous ne pouvons que renvoyer le lecteur à cette longue mais intéressante énumération.

Il n'est pas inutile de rappeler que les combinaisons du vanadium ont été soumises récemment à une révision du même ordre par M. Roscoe, qui a reconnu la présence de l'oxygène dans les combinaisons vanadiques décrites par Berzelius et qui a démontré la pentatomicité du vanadium, qui se range ainsi à côté du tantale et du niobium.

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXVI, p. 177 — *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 334, et CVIII, p. 77; nos 14 et 18 (1869).

(2) Voir les recherches de M. Marignac. *Bull. Soc. chim.*, (2) t. III, p. 371, et t. VI, p. 118. — M. Weltzien, dans son *Aperçu systématique des combinaisons inorganiques*, p. 103, a adopté la même notation.

Préparation de l'acide titanique et sa séparation,
par **MM. G. STREIT** et **BENNO FRANZ** (1).

Après avoir rappelé les différentes méthodes de traitement du rutile, les auteurs décrivent la méthode qu'ils ont suivie. On chauffe dans un creuset de Hesse un mélange de rutile porphyrisé avec 3 parties de carbonate potassique, en élevant assez la température pour que le mélange entre bientôt en fusion tranquille; lorsqu'il ne se dégage plus de bulles de gaz, on coule le produit sur une plaque de fer et, après l'avoir broyé après refroidissement, on le traite par l'eau froide, qui dissout du silicate et du tungstate de potassium, tandis qu'il reste de l'oxyde ferrique et du titanate acide de potassium; on traite ce résidu par l'acide chlorhydrique brut, en évitant une élévation de température, et l'on fait bouillir pendant dix heures, environ, la liqueur filtrée avec un 1/5 ou 1/6 de son volume d'acide acétique et avec 1/3 de son volume d'acide sulfurique étendu de 5 volumes d'eau. De cette manière, tout l'acide titanique se précipite, exempt de fer; on le lave ensuite avec soin; lorsque les eaux de lavage qui filtrent deviennent laiteuses, c'est un indice de la pureté de l'acide titanique. Pour empêcher celui-ci de traverser le filtre, on ajoute de l'acide acétique. Après le lavage, on sèche l'acide titanique et on le calcine.

Sur le zirconium, par **M. BENNO FRANZ** (2).

Pour préparer la zircone, l'auteur fond le minéral avec du bisulfate de potasse et épuise la masse fondue par l'eau bouillante, qui laisse un sulfate basique de zircone insoluble. Ce sulfate est ensuite traité par la soude fondue, le produit épuisé par l'eau, et le résidu dissous dans l'acide sulfurique et reprécipité par l'ammoniaque.

Pour obtenir le zirconium, l'auteur a transformé l'hydrate de zircone ainsi obtenu en fluozirconate $3KFl.ZrFl^4$, en le dissolvant dans l'acide fluorhydrique et ajoutant cette solution à une solution de fluorure de potassium; si l'on opère d'une manière inverse, on obtient le fluozirconate $2KFl.ZrFl^4$. Ces deux sels sont peu solubles dans l'eau bouillante et forment des cristaux microscopiques anhydres. Le premier de ces sels se prête le mieux à la préparation du zirconium métallique; on le mélange avec des feuilles d'aluminium coupées en menus fragments, et on le chauffe dans un creuset en charbon à la température de fusion du cuivre. On obtient ainsi un culot métallique

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CVIII, p. 65 (1869), n° 18.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 58 (1870), n° 2.

qu'on traite par l'acide chlorhydrique étendu, pour dissoudre l'aluminium; le zirconium reste en grandes lamelles métalliques retenant environ 1 pour 0/0 d'aluminium et 0,17 pour 0/0 de silicium.

Préparation du peroxyde d'argent, par M. BETTGER (1).

On dirige le courant de deux éléments Bunsen à travers une solution concentrée d'azotate d'argent, en écartant les électrodes de platine de 8 centimètres environ. Après quelques minutes le pôle positif se recouvre de longues aiguilles de peroxyde d'argent, tandis qu'une quantité équivalente d'argent métallique se dépose sur le pôle négatif, en ramifications dendritiques.

Lorsqu'on broie ce peroxyde d'argent, convenablement lavé, avec du persulfure d'antimoine (soufre doré), il y a inflammation du mélange. Lorsqu'on l'arrose d'ammoniaque, il se dégage de l'azote et il se forme de l'argent fulminant. Si l'on dirige un courant d'acide sulfhydrique sur le peroxyde d'argent pulvérisé et sec, le gaz s'enflamme et il se forme du sulfure d'argent.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Séparation de l'étain, de l'antimoine, de l'arsenic et du molybdène, par M. F. W. CLARKE (2).

Cette séparation est basée sur ce fait que l'hydrogène sulfuré ne précipite pas le sulfure stannique en présence de l'acide oxalique libre, tandis qu'il précipite complétement l'antimoine et l'arsenic dans ces circonstances. Pour opérer ainsi la séparation de l'étain, on ajoute à la solution 20 grammes environ d'acide oxalique pour 1 gramme d'étain dissous, on fait bouillir, on sature d'hydrogène sulfuré; on abandonne la liqueur pendant une demi-heure dans un endroit chaud, puis l'on filtre. La liqueur filtrée renferme l'étain et est complétement exempte d'antimoine et d'arsenic, tandis que les sulfures de ces derniers restent sur le filtre. Le sulfure d'antimoine retient toujours une trace d'étain, mais le sulfure d'arsenic en est tout à fait exempt. On rend ensuite la liqueur ammoniacale, on y ajoute un peu de sulfure ammonique pour redissoudre le faible précipité qui se forme, puis un grand

(1) *Polytechn. Notizblatt*, 1869, p. 271. — *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 82.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 45. N° 1 (1870).

excès d'acide acétique. On laisse reposer le précipité pendant quelques heures dans un endroit chaud, puis on le recueille sur un filtre, on le lave avec une solution d'azotate ammonique, on le sèche et on le calcine au contact de l'air pour le transformer en SnO^2, qu'on pèse.

Lorsqu'à la solution d'un molybdate on ajoute un excès de sulfure alcalin, puis de l'acide chlorhydrique, tout le molybdène est précipité à l'état de sulfure après vingt-quatre heures. Pour séparer le molybdène de l'étain, on fait bouillir les sulfures de ces métaux avec de l'acide oxalique, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique; tout le sulfure d'étain se dissout, parfaitement exempt de molybdène.

L'auteur n'a pas pu séparer ainsi l'étain du tungstène.

Sur l'hygrométrie de la silice, par M. A. SOUCHAY (1).

La silice amorphe calcinée est toujours hygométrique, mais d'autant moins qu'elle a été plus fortement calcinée. Après une faible calcination, l'absorption d'eau est déjà assez sensible au bout de quelques minutes pour affecter notablement les résultats analytiques. La silice cristallisée, calcinée légèrement, n'est jamais hygrométrique.

Sur l'emploi de l'hypobromite de potassium comme réactif, par M. W. KNOP (2).

L'auteur a fait connaître autrefois un procédé pour doser de petites quantités d'ammoniaque, basé sur l'action de l'hypochlorite de sodium additionné de brome. Mais ce procédé n'est applicable qu'au dosage de petites quantités d'ammoniaque.

L'auteur emploie maintenant l'hypobromite de baryum préparé de la manière suivante : on dissout 300^{gr} d'hydrate de baryte dans un litre d'eau chaude, et d'autre part on délaye 600^{gr} du même hydrate dans deux litres d'eau froide; on y ajoute 100^{cc} de brome, puis la première solution barytique; on obtient ainsi une solution jaune qui, mélangée avec un sel ammoniacal, en dégage rapidement de l'azote. L'auteur admet que cette solution renferme de l'hypobromite de baryum.

L'appareil employé consiste en un flacon séparé en deux parties par une paroi de verre soudée et fermé par un bouchon en caoutchouc muni d'un tube à dégagement. L'une des cellules reçoit l'essai, l'autre le réactif; quand le flacon est bouché on mélange les deux liquides et on recueille l'azote.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 423.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 91 (1870), n° 2.
(3) *Répertoire de chimie pure*, t. II, p, 362 (1860).

L'auteur recommande son réactif pour les recherches de chimie théorique. Certaines combinaisons azotées n'abandonnent qu'une portion déterminée de leur azote par l'action de ce réactif, qui peut ainsi servir à éclaircir la constitution de ces composés.

Caractère distinctif de la morphine et de la papavérine, par MM. HOFMANN et C. SCHROFF (1).

La papavérine donne avec l'iodure double de cadmium et de potassium un précipité blanc, formé d'écailles nacrées, tandis que la morphine, dans une solution au millième, donne de belles aiguilles faciles à reconnaître au microscope.

Dosage de l'atropine et de la daturine, par M. GUNTHER (2).

Pour doser les alcalis contenus dans l'*Atropa belladona* et le *Datura stramonium*, on traite à deux reprises la plante, bien divisée, par 10 fois son poids d'eau aiguisée d'acide sulfurique à 30 ou 40°. La liqueur filtrée et clarifiée est évaporée au bain-marie à consistance sirupeuse, et le résidu traité par 3 volumes d'alcool pour précipiter les principes mucilagineux. Après 24 heures, on filtre, on distille l'alcool. Tout l'alcool ayant été chassé, on agite le résidu avec du pétrole léger pour lui enlever la résine, on décante le pétrole et on neutralise la solution aqueuse par l'ammoniaque, puis on l'agite à plusieurs reprises avec du chloroforme qui dissout l'alcaloïde mis en liberté. La solution chloroformique, agitée avec l'eau pour lui enlever le sel ammoniacal qui avait pu se dissoudre, laisse par l'évaporation l'alcaloïde, que l'on pèse.

Recherche de la strychnine dans la santonine, par M. HAGER (3).

On arrose 2 gr. de santonine de 6cc d'eau, on filtre et l'on ajoute à la liqueur filtrée 1 à 2 cent. cubes d'une solution d'acide picrique saturée à froid. Cette addition ne doit pas occasionner de précipité; tandis que la présence de 1/1000 de strychnine se retrouve ainsi avec certitude par le trouble qui se produit. Seulement, comme d'autres alcaloïdes donnent lieu à la même réaction, il faut encore caractériser la strychnine dans ce précipité par ses autres réactions. En outre, le précipité picrique ne se produisant pas instantanément, il faut abandonner pendant quelque temps le mélange à lui-même.

(1) *Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXXI, p. 28.
(2) *Pharmaceut. Zeitschrift für Russland*, t. VIII, p. 89.
(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 472.

Sur un nouveau mode d'essai des quinquinas, par M. HAGER (1).

On traite 10 grammes d'écorce de quinquina pulvérisée par 130cc d'eau et l'on y ajoute 20 gouttes de potasse de 1,3 de densité. On fait bouillir doucement pendant un quart d'heure, puis on ajoute 15 gr. d'acide sulfurique étendu (de 1,115 de densité) et l'on continue l'ébullition pendant un autre quart d'heure. Après le refroidissement on étend la liqueur de manière à occuper 110cc. On filtre et l'on traite la liqueur filtrée (en ne prenant que celle qui s'écoule librement et dont on mesure le volume, qui est généralement de 60cc) par 50cc d'une solution aqueuse d'acide picrique saturée à froid. Il se produit un précipité qu'on recueille sur un filtre taré, après un repos d'une demi-heure environ. Ce précipité renferme les alcalis du quinquina combinés à l'acide picrique. Après lavage et dessiccation, on le pèse. L'écorce de calisaya renferme 3,5 °/o d'alcaloïdes, dont 2,5 de quinine; ces 3,5 °/o correspondent à 8,24 de précipité picrique; 100cc de décoction de cette écorce (10 gr.) devraient donc donner un précipité pesant 0 gr. 824, et 60cc (quantité filtrée) en doivent donner 0,494.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les urées sulfurées, par M. A. W. HOFMANN (2).

Désulfuration de la diéthylsulfurée. Cette urée, obtenue par l'éthylamine et l'essence de moutarde éthylée, ne cède que difficilement son soufre. On y arrive par l'emploi de l'oxyde de mercure précipité, en opérant à l'ébullition. La liqueur filtrée laisse, par l'évaporation, un sirop peu coloré, cristallisant après quelque temps. Ce corps possède tous les caractères de la diéthylurée décrite par M. Wurtz.

Si l'on opère cette désulfuration en présence d'éthylamine, on obtient de la triéthylguanidine dont le chloroplatinate

$$2[CH^2(C^2H^5)^3Az^3.HCl]PtCl^4$$

cristallise en lames solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool :

$$\underset{\text{Diéthylsulfurée.}}{CH^2(C^2H^5)^2Az^2S} + C^2H^5.H^2Az = \underset{\text{Triéthygnanidine.}}{CH^2(C^2H^5)^3Az^3} + H^2S.$$

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 477.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 600 (1869), n° 17.

En présence de l'ammoniaque, on devrait de même obtenir une guanidine diéthylée, mais il paraît se produire des réactions secondaires.

Désulfuration de la monéthylsulfurée. Cette urée se forme aisément par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'essence de moutarde éthylée ; après évaporation, elle reste à l'état d'une masse cristalline qui se dépose de l'eau bouillante en belles aiguilles, assez solubles, fusibles à 106°. Elle est facilement désulfurée en solution aqueuse ou alcoolique par l'oxyde de plomb ou de mercure ; la solution évaporée au bain-marie laisse un produit sirupeux alcalin qui se prend en une masse cristalline feutrée blanche.

Il est fort possible que l'alcalinité de ce résidu ne soit pas due au produit direct de la désulfuration, car elle est souvent nulle ou très-faible avant l'évaporation au bain-marie. Ce produit, quoique très-soluble, cristallise dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution chlorhydrique donne, avec le chlorure platinique, un sel cristallisé soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, qui renferme à 100°

$$C^9H^{20}Az^6PtCl^6 = C^3H^3(C^2H^5)^3Az^6.2HCl,PtCl^4.$$

Dans cette désulfuration, il se forme évidemment d'abord de l'éthylcyanamide $CH^3(C^2H^5)Az^2S = H^2S + (CAz)(C^2H^5)HAz$ et trois molécules de cette dernière, en se condensant, donnent la base $C^3H^3(C^2H^5)^3Az^6$ qui représente la *triéthylmélamine*.

L'urée sulfurée monoéthylée se comporte donc tout autrement que l'urée sulfurée diéthylée, qui échange seulement son soufre contre de l'oxygène. Elle se comporte comme la thiosinnamine, qui fournit de la sinnamine. Cette dernière, que M. Will envisage comme de l'allylcyanamide $C^4H^6Az^2$, est probablement, d'après l'auteur, de la mélamine triallylée.

La triéthylmélamine se décompose facilement ; l'acide chlorhydrique la transforme en sel ammoniac et chlorhydrate d'une nouvelle base. Ce mélange est traité par la soude et évaporé au bain-marie pour chasser l'ammoniaque, puis après par l'éther, dont la solution, évaporée de nouveau à consistance sirupeuse, donne avec le chlorure de platine un sel cristallisant en beaux prismes quadrangulaires solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et renfermant

$$C^{18}H^{36}Az^{10}O^2PtCl^6 = 2[(C^3H^2(C^2H^5)^3Az^5O.HCl]PtCl^4.$$

La nouvelle base représente la triéthylammélide $C^3H^2(C^2H^5)^3Az^5O$, et se forme d'après l'équation

$$C^3H^3(C^2H^5)^3Az^6 + H^2O = C^3H^2(C^2H^5)^3Az^5O + AzH^3.$$

La triéthylammélide elle-même éprouve de nouvelles décompositions par l'action des bases et des acides, mais l'auteur n'a pas terminé l'étude de ces métamorphoses.

Désulfuration de la sulfurée normale. L'urée sulfurée, découverte par M. Reynolds (1) donne, d'après lui, de l'urée par l'action de l'oxyde d'argent. L'auteur est arrivé à un résultat tout différent et n'a jamais pu constater l'urée dans le produit de la réaction.

Si l'on fait digérer au bain-marie une solution de sulfurée avec de l'oxyde d'argent, de plomb ou de mercure, jusqu'à désulfuration complète, on obtient par la concentration et le refroidissement de la liqueur filtrée des prismes blancs et brillants ou des tables carrées, dont la solution donne avec le nitrate de mercure un précipité blanc, soluble dans le chlorure de sodium, mais qui présente la composition de la cyanamide CH^2Az^2 et non celle de l'urée. La sulfurée se dédouble donc simplement d'après l'équation $CH^4Az^2S = CH^2Az^2 + H^2S$.

Néanmoins ces cristaux ne sont pas de la cyanamide, mais son polymère, la dicyanodiamide $C^2H^4Az^4$ identique avec celle décrite par M. Haag (2), fusible à 204° (205° d'après M. Haag) et donnant avec le nitrate d'argent de longues aiguilles $C^2H^4Az^4,AgAzO^3$ solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'acide azotique.

Sur les formiates du plomb, par M. BARFOED (3).

Formiate neutre. Il se dissout dans 63 parties d'eau froide et dans 5,5 parties d'eau bouillante. Une ébullition prolongée lui fait perdre un peu d'acide formique.

Formiate bibasique. Obtenu en dissolvant 1 mol. d'oxyde de plomb finement pulvérisé dans la solution froide ou bouillante de 1 mol. du sel neutre, ou en ajoutant 1 équivalent d'alcali à cette solution ; il se dépose en cristaux limpides, incolores et brillants, ressemblant au sel neutre. Il est anhydre et se dissout dans 58,5 parties d'eau froide et dans 10 parties d'eau bouillante (4).

Formiate tribasique. On l'obtient en ajoutant 2 mol. d'oxyde de plomb à 1 mol. de sel neutre dissous dans 60 à 70 fois son poids d'eau, et con-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 263 (1869).

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 315 (1862).

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. CVIII, p. 1 (1869), n° 17.

(4) Lorsqu'à une solution de ce sel basique on ajoute un sulfate alcalin, on obtient un précipité blanc, volumineux et cristallin, qui apparaît sous le microscope en aiguilles limpides ou en lamelles dentelées. C'est un sulfate basique de plomb $SO^3 2PbO$. Ce sel est plus fusible que le sulfate neutre; les acides faibles, même l'acide acétique, lui enlèvent de l'oxyde de plomb. Le séléniate de soude paraît donner de même un sélénite basique de plomb.

centrant après éclaircissement de la liqueur, jusqu'à ce qu'il commence à se déposer un précipité cristallin volumineux. Ou bien l'on ajoute 3 à 4 volumes d'alcool à cette solution ; après plusieurs jours il se dépose un précipité blanc volumineux et cristallin. Ce sel forme de fines aiguilles soyeuses, solubles dans 25,5 parties d'eau froide et dans 7 1/2 parties d'eau bouillante. M. Berthelot a obtenu ce sel sous forme d'écailles cristallines par l'action de l'ammoniaque sur le formiate neutre.

Formiate tétrabasique. Il se forme lorsqu'on fait digérer longtemps à 100° du formiate neutre avec un excès d'oxyde de plomb ; il se dépose un précipité jaune sale qui est un mélange de petites aiguilles incolores et d'oxyde de plomb ; défalcation faite de ce dernier, le précipité renferme $C^2HO^3.4PbO$ (notation en équivalents) ; pour déterminer cette composition, le précipité fut soumis à l'analyse directe et une autre portion fut traitée par l'eau bouillante pour déterminer la quantité d'oxyde de plomb libre. Ce sel exige environ 90 parties d'eau froide pour se dissoudre ; il est insoluble dans l'alcool.

L'insolubilité des formiates de plomb dans l'alcool peut servir à séparer l'acide formique de l'acide acétique dont le sel neutre et le sel bibasique sont solubles dans l'alcool ; à cet effet, il faut traiter le mélange acide par l'oxyde de plomb jusqu'à réaction alcaline, puis traiter la liqueur limpide par 5 à 6 volumes d'alcool ; il faut éviter de trop prolonger l'action de l'oxyde de plomb pour qu'il ne se forme pas d'acétate tribasique qui est insoluble dans l'alcool. On peut séparer de même l'acide formique des acides propionique, butyrique, valérique et caproïque.

Action de l'hydrogène sur le chlorure de méthyle perchloré, par M. G. STÆDELER (1).

L'hydrogène naissant transforme, d'après M. Regnault, le chlorure de méthyle perchloré CCl^4 en chloroforme : $CCl^4 + H^2 = HCl + CCl^3H$. Mais lorsqu'on dirige sa vapeur, mélangée d'hydrogène, à travers un tube chauffé au rouge sombre, on obtient des cristaux fusibles à 160° et constituant le chlorure de thyle perchloré (sesquichlorure de carbone), d'après l'équation :

$$2CCl^4 + H^2 = 2HCl + C^2Cl^6 ;$$

produit ne renferme ni chloroforme ni éthylène perchloré C^2Cl^4, corps qui, comme on sait, se forme par la décomposition du chlorure d'éthyle perchloré au rouge vif.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.* Suppléin., t. VII, p. 168 (1869).

Action du chlore sur l'alcool absolu au soleil, par MM. STREIT et BENNO FRANZ (1).

Dans la préparation du chloral, les auteurs ont remarqué les phénomènes suivants. Lorsque le chlore passe très-rapidement dans de l'alcool absolu, la température s'élève à 62° et s'y maintient constante. Si à ce moment l'alcool est éclairé par un rayon de soleil, on entend une série de légères détonations, et l'alcool noircit et dépose une poudre brune qui est sans doute du charbon ; en même temps la température s'élève à 78°. La lumière électrique, celle du magnésium et celle du sulfure de carbone brûlant sur du chlorate de potasse fondu, produisent le même phénomène.

Formation des composés nitrosés, par M. Ad. BÆYER (2).

L'acide azoteux, en agissant sur les composés azotés, donne naissance à des combinaisons nitrosées, s'ils renferment le groupe imidogène AzH ; au contraire, s'ils renferme l'amidogène AzH^2, il en résulte des composés diazoïques :

$$RAzH + AzO.OH = RAz.AzO + H^2O$$
$$RAzH^2 + AzO.OH = RAz.Az.OH + H^2O$$

On peut établir les règles suivantes concernant l'action de l'acide azoteux sur les corps imidés :

1° *Les corps imidés ne donnent de dérivés nitrosés que s'ils présentent un caractère basique.* La succinimide, l'isatine ne donnent pas de dérivés nitrosés, tandis qu'il s'en produit avec la diéthylamine, l'acide diglycolamidique, la coniine, la malonylurée, l'oxindol.

2° *Le groupe* AzO *peut conserver la position qu'il prend en entrant dans la combinaison, c'est-à-dire, rester uni à l'azote du groupe* AzH.

Exemples : nitrosodiéthylamine et nitrosoconiine. Dans cette catégorie se place sans doute aussi un dérivé de l'azobenzol, obtenu en traitant l'hydrazobenzol par l'acide azoteux à une basse température. Ce dérivé se sépare en belles aiguilles jaunes se décomposant déjà à la température ordinaire. L'auteur n'en a pas fait l'analyse, mais d'après ses produits de décomposition il ne peut constituer qu'un dérivé nitrosé de l'hydrazobenzol :

$$\begin{array}{ccccccc} C^6H^5 & - & Az & - & Az & - & C^6H^5. \\ & & | & & | & & \\ & & AzO & & AzO & & \end{array}$$

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CVIII, p. 61 (1869), n° 17.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 652 (1869).

3° *Le groupe* AzO *peut se détacher de l'azote et aller occuper une autre position.* Il serait difficile d'expliquer autrement la formation de l'acide nitrosomalonique par la malonylurée. Cette dernière peut être envisagée comme un composé doublement imidé :

$$\begin{array}{c} CO \\ C^3O^2H^2 \end{array}\left\{\begin{array}{l} AzH \\ AzH \end{array}\right. \qquad \begin{array}{c} CO \\ C^3O^2H^2 \end{array}\left\{\begin{array}{l} Az.AzO \\ AzH \end{array}\right. \qquad \begin{array}{c} CO \\ C^3O^2H(AzO) \end{array}\left\{\begin{array}{l} AzH \\ AzH \end{array}\right.$$

Malonylurée — 1re phase — 2e phase.

4° Le groupe AzO, après être entré dans le groupe AzH, qu'il conserve sa position ou qu'il se déplace, présente une grande tendance à produire de nouveaux composés.

Sur la préparation de l'éthylamine en grand, par M. A. W. HOFMANN (1).

M. Stas et M. C. E. Groves ont déjà montré qu'il se forme du chlorhydrate d'éthylamine par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le chlorure d'éthyle. C'est cette réaction qu'utilise l'auteur pour préparer de grandes quantités d'éthylamine, et il met à profit les produits secondaires de la préparation du chloral, qui s'effectue maintenant sur une grande échelle. Ces produits secondaires renferment en abondance du chlorure d'éthyle, qu'on peut condenser en refroidissant convenablement.

On chauffe pendant une heure au bain-marie, dans un digesteur en fer de 5 litres de capacité, 500^{cc} de chlorure d'éthyle et trois fois son volume d'alcool à 95 centièmes, saturé d'ammoniaque à 0°. On filtre le produit de la réaction, qui est très-ammoniacal, pour séparer le sel ammoniac déposé, et l'on distille au bain-marie. Les premières portions distillées laissent déposer par l'addition d'eau un produit oléagineux qui est sans doute du chlorure d'éthyle chloré, mais tout le chlorure d'éthyle a disparu. Le liquide qui passe ensuite est de l'alcool ammoniacal, qu'il suffit de saturer de nouveau par l'ammoniaque pour le faire servir à une nouvelle opération. On achève l'évaporation dans une capsule ouverte jusqu'à expulsion de tout l'alcool en élevant finalement la température Par le refroidissement, le résidu fondu se prend en une masse cristalline fibreuse de chlorhydrates de bases éthylées, ne renfermant que fort peu de sel ammoniac.

On traite la masse saline par une lessive concentrée de soude ; les bases éthylées se séparent à l'état d'une couche légère, qu'on met en digestion avec de la soude solide pour les déshydrater. Cette couche est un mélange d'éthylamine, de di- et de triéthylamine ; elle com-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 109 (1870), n° 3.

mence à bouillir à 20°; à 95° presque tout le liquide passe à la distillation; mais, quoiqu'il y ait 40° de différence entre les points d'ébullition des trois éthylamines, il est impossible de les séparer par distillation fractionnée; on est obligé d'avoir recours à la méthode indiquée autrefois par l'auteur, et basée sur l'action de l'éther oxalique.

Cinq litres de chlorure d'éthyle brut ont donné un litre et demi de bases éthylées anhydres.

Sur l'identité de l'oxynévrine avec la bétaïne, par M. O. LIEBREICH (1).

L'auteur a suivi, pour l'extraction de la bétaïne des mélasses, une marche différente de celle indiquée par M. Scheibler. La mélasse étendue d'eau fut bouillie pendant 12 heures avec de l'eau de baryte, et le produit sirupeux, obtenu après la précipitation de la baryte par l'acide carbonique et l'évaporation de la liqueur filtrée, fut épuisé par l'alcool. L'extrait alcoolique concentré fut alors additionné d'une solution alcoolique de chlorure de zinc. Le précipité, purifié par cristallisation dans l'eau, fut précipité par la baryte et cette dernière, après séparation de l'oxyde de zinc, par une quantité exacte d'acide sulfurique; le chlorhydrate de bétaïne cristallisa par la concentration de la liqueur filtrée.

Les déterminations cristallographiques de M. Rammelsberg (comme celles de M. Groth) établissent l'identité de la bétaïne avec l'oxynévrine.

Le chloroplatinate de bétaïne $C^5H^{11}AzO^2,HCl + PtCl^2 + 2H^2O$, cristallise dans l'eau en cristaux volumineux s'effleurissant à l'air et donnant une poudre jaune. Le sel obtenu en précipitant une solution concentrée de bétaïne par du chlorure de platine en présence d'alcool, est en aiguilles feutrées; c'est ce qui s'observe aussi pour l'oxynévrine.

Sur la bétaïne et sur sa constitution, par M. C. SCHEIBLER (2).

La bétaïne $C^5H^{11}AzO^2$, que l'auteur a fait connaître dans un précédent travail (3), donne de la triméthylamine par l'action de la potasse fondue; elle doit donc posséder une constitution analogue à celle de l'oxynévrine. Depuis, l'auteur a reconnu l'identité de la bétaïne avec le corps qui résulte de l'action de la triméthylamine sur l'acide mono-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 161 (1870), N° 4.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 155 (1870), N° 4.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 482 (1869).

chloracétique. Cette identité a été établie par l'analyse du chlorhydrate et du chloraurate, ainsi que par la comparaison des formes cristallines.

Le chlorhydrate $C^5H^{11}AzO^2,HCl$ forme des tables incolores et volumineuses, appartenant au système monoclinique; le rapport des axes y est a : b : c = 1,2690 : 1 : 0,8167; l'angle $pk' = 96° 44'$; $mm = 76° 52'$.

Outre les sels déjà décrits, l'auteur a obtenu les phosphates tri- et dibasiques et l'oxalate acide, en cristaux bien formés; le citrate, le malate et le tartrate n'ont été obtenus qu'en masses hygroscopiques.

La bétaïne est plus abondante dans la première période de la végétation des betteraves que dans la période de maturité. Des betteraves recueillies au mois de juillet donnèrent un jus contenant 0,25 % de bétaïne, tandis que cette proportion tombe à 0,1 % dans les betteraves mûres recueillies au 1er octobre, dans le même terrain.

Des expériences ont été entreprises par M. O. Schultzen relativement à l'action de la bétaïne sur l'économie. Cette base n'est pas toxique, car elle n'exerce aucune action sur l'économie, même à forte dose; l'expérience a été faite par exemple en injectant 1 gramme de bétaïne dans le sang d'un lapin.

Sur les bases ammoniacales organiques du platine, par M. Ch. GORDON (1).

M. Wurtz a fait voir autrefois (2) que les ammoniaques composées, méthylamine et éthylamine, en réagissant sur le chlorure platineux, donnent naissance à des composés correspondant aux sels de Magnus, de Reiset, etc. L'auteur a repris ces recherches et pleinement confirmé les premiers résultats de M. Wurtz. Puis il a cherché à obtenir une combinaison correspondant au chlorure de M. Reiset, par le concours simultané de l'ammoniaque et l'éthylamine. A cet effet, le sel vert de Magnus fut chauffé à 100°, avec un excès d'éthylamine en solution aqueuse. Après quelques heures, il se sépara un peu de platine métallique, et la solution concentrée fut précipitée par l'alcool; le composé qui se sépara ainsi était la base de Reiset ordinaire. On opéra alors en sens inverse, en faisant réagir l'ammoniaque sur le sel de Magnus éthylé $(C^4H^5)^2H^4Az^2PtCl^2$, en prolongeant l'ébullition jusqu'à dissolution complète. Après l'évaporation de l'ammoniaque, il reste une masse cristalline soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool absolu. Ce corps cristallise en belles aiguilles incolores douées des

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 174. N° 4 (1870).
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, (3e), XXX, p. 462 et 465 (1850).

propriétés du sel de Reiset, mais renfermant $H^8(C^2H^5)^2Pt''Az^4H^2Cl^2$. Ce sel, évaporé avec de l'acide azotique, donne des cristaux qui constituent évidemment le sel de Gros éthylé.

Le composé butylique correspondant au sel de Magnus forme une poudre verte qui, digérée avec un excès de butylamine, donne le sel de Reiset butylé $(C^4H^9)^4H^6Pt''Az^4H^2Cl^2$, et avec l'ammoniaque bouillante, la combinaison mixte $(C^4H^9)^2H^8Pt''Az^4H^2Cl^2$; la butylamine employée renfermant un peu d'ammoniaque, les chiffres obtenus pour le platine ont été trouvés un peu trop forts.

En faisant réagir l'aniline sur le chlorure platineux sec ou en solution chlorhydrique on obtient, ainsi que l'a déjà fait voir Raewsky, une poudre violette ou rose $(C^6H^5)^2H^2Pt''Az^2H^2Cl^2$. Ce corps, traité par l'aniline bouillante, ne donne pas le chlorure correspondant au sel de Reiset; il se dissout simplement et cristallise de nouveau par le refroidissement, en belles aiguillés jaunes. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, inaltérable par l'acide chlorhydrique et par l'acide azotique étendu. Chauffé avec de l'ammoniaque, il donne la base de Reiset ordinaire et du chlorhydrate d'aniline.

Le composé correspondant, obtenu avec la toluidine, forme une poudre jaunâtre $(C^7H^7)^2H^2Pt''Az^2H^2Cl^2$, un peu soluble dans l'alcool bouillant.

Le composé xylidique $(C^8H^9)^2H^2Pt''Az^2H^2Cl^2$ forme des aiguilles blanchâtres.

En résumé, les amines aromatiques donnent facilement les dérivés correspondant au sel vert de Magnus, mais non les chlorures de Reiset.

Sur l'éther diéthoglyoxylique, par M. A. SCHREIBER (1).

Ether diéthoglyoxylique $CH(C^2H^5O)^2COOC^2H^5$. On laisse tomber goutte à goutte 18 parties d'acide dichloracétique dans de l'éthylate de sodium préparé avec 90 gr. d'alcool absolu et 10 gr. d'éther, avant que cet éthylate ne se soit solidifié; il se sépare des croûtes de chlorure de sodium et la solution brunit. Après une heure d'ébullition, on distille dans un courant d'hydrogène et l'on reprend le résidu par de l'eau que l'on acidule pour séparer le corps brun ; après filtration, on neutralise de nouveau par du carbonate de soude, on évapore à sec et l'on épuise le résidu par de l'alcool absolu bouillant. Après distillation de l'alcool on obtient une masse visqueuse, qui renferme le diéthoglyoxylate de sodium formé d'après l'équation

$$CHCl^2COOH + 3C^2H^5ONa = CH(C^2H^5O)^2COONa + 2NaCl + C^2H^5OH.$$

(1) *Jenaische Zeitschrift*, t. v, p. 371. — *Zeitschrift für Chemie*, t. vi, p. 167.

On chauffe ce sel pendant 6 à 8 heures avec son poids d'iodure d'éthyle, d'abord à 100°, puis à 130°. Le produit de la réaction est repris par l'éther, et le résidu de la solution éthérée mis en digestion avec du zinc pour lui enlever l'iode libre, puis distillé au bain d'huile. Le produit distillé, desséché sur du chlorure de calcium et rectifié, donne d'abord de l'éthylglycolate d'éthyle, puis l'éther diéthoglyoxylique bouillant à 199°,2 (corrigé). Cet éther est un liquide assez réfringent, d'une saveur brûlante et d'une odeur de fruits, peu soluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther. Sa densité à 18° est égale à 0,994; celle de l'éthylglycolate d'éthyle, qui a la même composition centésimale, est 0,978.

Amide diéthoglyoxylique $CH(C^2H^5O)^2COAzH^2$. Cette amide s'obtient par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther précédent; elle cristallise en grandes tables incolores et transparentes, à éclat nacré et grasses au toucher; paraissant appartenir au système rhomboïdal. Elle fond à 76°,5, et se sublime à 100° en aiguilles; cette sublimation a lieu lentement à la température ordinaire. Elle se dissout dans l'eau et dans l'alcool, sa saveur est amère et salée. L'eau à 100° ne la modifie pas.

De la composition de cet éther et de celle de l'amide, l'auteur conclut, sans raisons suffisantes, selon nous, que l'acide glyoxylique renferme $C^2H^4O^4$ et non $C^2H^2O^3$.

Sur l'action des corps halogènes sur quelques dérivés métalliques de composés renfermant du carbone par M. BUNGE (1).

L'auteur s'est posé le problème suivant :

En faisant agir de l'iode sur une combinaison renfermant du carbone, appartenant au type ammoniaque, et pouvant donner naissance à des dérivés métalliques où l'hydrogène uni à l'azote est remplacé par du métal, obtenir un composé iodé dont l'iode, d'abord lié à l'azote, pénètre ultérieurement, par suite d'une migration, dans le radical renfermant du carbone.

Quoique le résultat désiré n'ait pas été atteint, nous rapportons ici les expériences réalisées.

Action de l'iode sur la succinimide argentique. On obtient aisément de beaux cristaux de succinimide en la dissolvant dans de l'acétone desséchée et en faisant évaporer la solution lentement à la température ordinaire. Ces cristaux sont inaltérables à l'air et restent transparents

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplém., t. VII, p. 117 (1869).

même à 110°. La forme cristalline a été déterminée par M. Groth; elle appartient au système rhombique. Rapports des axes :

$$a : b : c = 0,7888 : 1 : 1,3655$$

Les cristaux sont des octaèdres rhombiques modifiés.

Faces observées : $b^{1/2}$; b^1; $b^{3/4}$; a^2; p.

Les angles mesurés sont :

$b^{1/2} : b^{1/2}$ (arête de la base) 131° 12′
$b^{1/2} : b^{1/2}$ (arête polaire obtuse) 111° 12′

La succinimide iodée se prépare de la manière suivante :

On ajoute de la succinimide argentique pulvérisée à une dissolution d'iode dans l'acétone jusqu'à ce qu'il y ait décoloration complète. Après filtration, on abandonne à la cristallisation. Il se dépose des cristaux durs, presque incolores, de succinimide iodée, dont M. Groth a déterminé la forme.

Ils sont quadratiques-hémimorphes et présentent le prisme quadratique *m*, dont l'un des sommets est terminé par la pyramide *b*1/4, et l'autre par les pyramides *b* 1/2 et *b* 1/4. Le rapport des axes (axe latéral : axe principal) est a : c = 1 : 0,873. $b^{1/4} : b^{1/4}$ (arête de la base) = 135° 55′.

La succinimide iodée se décompose déjà à 100° en devenant jaune. A 133°, elle se transforme en un liquide brun, avec sublimation d'iode. Elle est facilement soluble dans l'acétone et dans l'eau, moins dans l'alcool; elle est peu soluble dans l'éther. Les solutions éthérées et acétoniques sont assez stables à la température ordinaire, mais se décomposent lorsqu'on les chauffe. En solution aqueuse ou alcoolique, la succinimide iodée se décompose peu à peu à la température ordinaire, avec élimination d'iode.

La solution aqueuse traitée par l'hydrogène sulfuré fournit de l'acide iodhydrique et de la succinimide; chauffée avec de l'oxyde d'argent, elle donne de la succinimide argentique et de l'iodure d'argent, et sans doute aussi de l'iodate.

Lorsqu'on fait agir du nitrite d'argent sur la succinimide iodée, la succinimide est régénérée. On ne peut remplacer l'hydrogène par le cyanogène; en effet, le cyanure d'argent n'a pas d'action sur la succinimide iodée; l'iodure de cyanogène en solution éthérée agit sur la succinimide argentique, mais il se forme principalement de la succinimide iodée et du cyanure d'argent.

Une solution éthérée d'iode n'a d'action ni sur la formanilide sodée, ni sur l'acétanilide sodée.

En faisant agir des vapeurs de brome sur du benzoate d'argent sec,

il se produit des acides bromobenzoïque et benzoïque, et une matière résineuse.

Sur l'acide sulfofumarique, par M. R. CREDNER (1).

On prépare l'*acide sulfofumarique* $COOH.CH^2.CHSO^2OH.COOH$ en faisant bouillir pendant 9 à 10 heures, dans une cornue munie d'un réfrigérant ascendant, un mélange de 20 grammes d'acide fumarique, de 65 centimètres cubes de bisulfite de potasse (préparé au moyen d'une solution de 200 grammes de carbonate de potasse dans un litre d'eau) et de 24 grammes de carbonate de potasse. Après neutralisation du liquide acide par de l'ammoniaque, on ajoute de l'acétate de plomb; il se précipite un sel de plomb qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré, et l'acide sulfofumarique reste en solution.

Cet acide est sirupeux, incolore, très-acide, fournissant des cristaux indistincts et déliquescents. Il donne des sels neutres, basiques et acides; il est isomérique avec l'acide sulfosuccinique.

Sulfofumarate de potasse, $C^4H^3K^3SO^7 + H^2O$. On neutralise à chaud avec du carbonate de potasse le sel acide qu'on obtient dans la préparation décrite plus haut. Purifié, ce sel constitue des grumeaux cristallins incolores, qui s'effleurissent facilement.

Le sel acide $(C^4H^4K^2O^7S)^2 + C^4H^6O^7S + 1^1/_2\ H^2O$ a été obtenu sous forme de cristaux.

Sel de plomb neutre $C^4H^3Pb'^3O^7S + 2H^2O$. Il se forme lorsqu'on précipite le sel de potasse acide par l'acétate de plomb. Il est soluble dans l'acétate de plomb, dans l'acide sulfofumarique et dans l'eau; il contient toujours un peu de potasse qu'on ne peut lui enlever par le lavage. Il est blanc, cristallin; précipité à chaud, il constitue des cristaux assez volumineux.

Sulfofumarate basique de plomb, $C^4H^3Pb'^3O^7S + Pb^2O$. On le prépare en précipitant par l'acétate de plomb le sel de potasse acide neutralisé par l'ammoniaque. Il est insoluble et cristallin.

Sulfofumarate d'ammoniaque, $C^4H^9AzO^7S$. On divise une solution aqueuse d'acide sulfofumarique en trois parties égales; l'une d'elles est neutralisée par l'ammoniaque, et les deux autres y sont ajoutées ensuite. Le sel ammoniacal cristallise pendant l'évaporation.

Sulfofumarate d'argent, $C^4H^3Ag^3O^7S$. Ce sel est blanc, cristallin, assez soluble et devient facilement gris à la lumière; on l'obtient en neutralisant le sel de potasse acide avec de l'ammoniaque et en précipitant par le nitrate d'argent.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VI, p. 77 (1870).

Sulfofumarate de chaux, $C^4H^3Ca'^3O^7S + 3H^2O$. On fait bouillir le sel ammoniacal acide avec un lait de chaux, et on précipite l'excès de chaux par l'acide carbonique. Le liquide évaporé au bain-marie laisse déposer de petites feuilles cristallines incolores s'effleurissant à l'air.

Sulfofumarate de baryte, $C^4H^3Ba^3O^7S$. On l'obtient en précipitant le sel de potasse par un sel de baryte.

Sulfofumarate de cuivre. On fait bouillir de l'oxyde de cuivre précipité avec l'acide. A l'évaporation, le sel se dépose sous forme d'une masse verdâtre non cristallisée.

Lorsqu'on fait chauffer l'acide sulfofumarique avec une lessive de soude concentrée, on le dédouble en acides sulfureux et fumarique. Le zinc et l'acide chlorhydrique dilué déterminent la formation d'hydrogène sulfuré. Les acides en dégagent de l'acide sulfureux.

Les caractères suivants différencient les acides sulfofumarique et sulfosuccinique. Le sel de plomb basique de ce dernier renferme 4 équivalents de plomb. L'acide sulfosuccinique n'est pas précipité par le nitrate d'argent; neutralisé par l'ammoniaque, il donne avec le même sel un précipité blanc qui, par les lavages, se décompose entièrement en se colorant en vert foncé; le sulfofumarate d'argent, au contraire, est des plus stables.

Sur les acides volatils de l'huile de croton, par MM. A. GEUTHER et O. FROELICH (1).

En cherchant à répéter les expériences de Schlippe sur les acides renfermés dans l'huile de croton, les auteurs ont reconnu qu'elle ne renfermait ni un acide de la composition $C^4H^6O^2$, ni de l'acide angélique. Les acides liquides volatils sont principalement les acides acétique, butyrique et valérique; probablement une petite quantité d'acide œnanthylique et peut-être des acides plus élevés de la série $C^nH^{2n-2}O^2$ à partir de l'acide pyrotérébique environ.

L'acide solide que Schlippe a pris pour de l'acide angélique a la même composition que celui-ci, mais il ne lui est que métamère, car il fond à 64° et bout à 201,1° (corrigé), tandis que l'acide angélique fond à 45° et bout à 190°. Cet acide, que les auteurs nomment *acide tiglique*, constitue plus du tiers de la quantité des acides volatils; son sel de baryte est facilement soluble dans l'eau et cristallise en petites feuilles nacrées, grasses au toucher; il a pour formule :

$$C^5H^7Ba'O^2 + 5H^2O.$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VI, p. 26 (1870).

Le sel d'argent est blanc cristallin, très-peu soluble dans l'eau, inaltérable à la lumière. L'éther $C^8H^7(C^2H^5)O^2$, doué d'une odeur aromatique, bout à 156°. L'acide tiglique a la même composition que *l'acide méthylcrotonique* de MM. Frankland et Duppa, il lui ressemble beaucoup et lui est peut-être identique, car ce dernier fond à 62°. Son point d'ébullition n'a pas été déterminé. Le sel de baryte est facilement soluble, mais cristallise difficilement; la quantité d'eau qu'il renferme n'a pas été dosée; le sel d'argent a les propriétés décrites ci dessus; l'éther a le même point d'ébullition que celui de l'acide tiglique, mais a une odeur désagréable de champignons fanés.

Les acides $C^4H^6O^2$ ne se rencontrant donc pas dans le croton, il est inutile de les nommer acides crotoniques. M. Geuther propose en conséquence d'appeler *acide quartényliqne monochloré* l'acide que M. Frœlich (1) a décrit sous le nom d'acide crotonique monochloré, *acide quartényliqne* l'acide $C^4H^6O^2$ qui en dérive par l'action de l'amalgame de sodium, et *acide tétracrylique* l'acide crotonique préparé avec le cyanure d'allyle. Le second acide chloré $C^4H^5ClO^2$, dérivé également de l'acide éthyldiacétique, fusible à 94°, bouillant, non sans décomposition partielle, à 206°-211°, et fournissant, lorsqu'il est traité par l'amalgame de sodium, l'acide $C^4H^6O^2$ fusible à 72°, s'appellerait *acide tétracrylique monochloré*, et l'adéhyde découverte par M. Kekulé l'*aldéhyde tétracrylique*.

Sur la condensation des aldéhydes, par M. A. KEKULÉ (2).

L'auteur a fait voir récemment que l'adhéhyde, en se condensant, donnait naissance à de l'aldéhyde crotonique. D'après MM. Paterno et Amato, cette dernière se forme aussi par l'action du chlorure d'éthylidène sur l'aldéhyde ; l'auteur a répété cette expérience et il arrive à cette conclusion, que la réaction n'a pas lieu si le chlorure d'éthylidène est pur et qu'il n'y a condensation de l'aldéhyde que s'il contient des traces d'acide chlorhydrique, mais qu'il ne prend pas lui-même part à la réaction. La synthèse de l'acide crotonique liquide de M. Stacewitz par l'action de l'argent sur un mélange de chloracétène et d'acide monochloracétique est due à une cause analogue, et ce produit n'est, d'après l'auteur, qui n'admet pas l'existence du chloracétène, que de l'aldéhyde crotonique en partie acidifiée.

L'auteur avait commencé également l'étude des produits de condensation de l'aldéhyde valérique ; il a obtenu une aldéhyde bouillant à 190° qui, par l'oxydation, fournit un acide $C^{10}H^{18}O^2$; il abandonne

(1) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XII, p. 360.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 135 (1870), n° 3.

cette étude par suite des travaux de M. Riban et de M. Borodine sur le même sujet. Il a aussi obtenu un produit de condensation mixte des aldéhydes valérique et acétique.

M. Kekulé termine sa note par des considérations sur l'action du chlorure de zinc ; cette action, qui est déshydratante, peut s'exercer même lorsqu'il y a de l'eau en présence ; il admet que dans une solution de chlorure de zinc il existe toujours des molécules de chlorure anhydre, et que ce sont celles-ci qui exercent leur action. On peut aussi mettre cette dernière sur le compte de l'acide chlorhydrique, dont on peut admettre l'existence à l'état de liberté dans le chlorure de zinc dissous, en même temps que celle de l'oxyde de zinc libre.

Sur les produits de condensation de l'œnanthol, par M. H. SCHIFF (1).

M. Williamson a trouvé, il y a vingt et un ans, que de l'œnanthol dissous dans 4 volumes d'alcool saturé de gaz acide chlorhydrique fournissait de l'éther œnanthique lorsqu'on y ajoutait de l'eau ; mais l'auteur n'est pas arrivé au même résultat, sans doute parce que M. Williamson a opéré avec de l'œnanthol renfermant beaucoup d'acide œnanthique. Lorsqu'une solution alcoolique d'œnanthol est saturée d'acide chlorhydrique, il se sépare une huile moins dense que l'œnanthol. La couche inférieure, soumise à la distillation et additionnée ensuite d'eau, ne donne que peu de cette huile qui est du chlorure de septénoxéthyle $C^7H^{14}\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right.$. Ce corps, insoluble dans l'eau, est soluble dans l'alcool et l'éther. L'eau chaude le décompose peu à peu, il ne résiste pas à la distillation. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, de l'éthylène, du chlorure d'éthyle, de la vapeur d'eau, et il distille un mélange de carbures d'hydrogène mêlés à une ou à deux combinaisons oxygénées. Si l'on chauffe jusqu'à 320°, il reste un résidu brun épais qui, à une température plus élevée, se décompose en carbures d'hydrogène plus volatils.

Si l'on distille plusieurs fois le produit de la première distillation, la quantité des produits peu volatils diminue et celle des produits moins volatils augmente.

Le résidu épais qui reste lorsqu'on chauffe à 320°, a pour composition nC^7H^{10}. C'est lui qui se scinde en hydrocarbures liquides moins volatils ; l'auteur n'a pu jusqu'à présent en isoler que trois et séparer une combinaison oxygénée de la nature des aldéhydes.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 74.

Le premier hydrocarbure est de l'œnanthylène bouillant de 90 à 100°; le second est une huile jaune d'une odeur empyreumatique faible, sa formule est $C^{14}H^{26}$, elle bout de 245 à 260°; le troisième est une huile épaisse vert jaune, qui, en se refroidissant, se prend en une masse ayant l'apparence de la térébenthine, sa formule est $C^{14}H^{22}$, elle bout de 320 à 330°.

A 320°, il reste un résidu très-épais, poisseux, jaune-brun, dont la formule est $C^{14}H^{18}$.

Ces quatres corps ne constituent que la partie la moins considérable du mélange brut des hydrocarbures. Il ne se trouve pas de corps chloré dans la portion bouillant de 100 à 350°; le chlore se dégage à l'état d'acide chlorhydrique, de chlorure de méthyle et de chlorure d'éthylène.

Les équations suivantes rendent compte de ces décompositions:

$$C^7H^{14}\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right. = C^2H^4 + H^2O + HCl + C^7H^{12}.$$

$$2C^7H^{14}\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right. = C^2H^4 + C^2H^4Cl^2 + 2H^2O + C^{14}H^{26}.$$

On peut admettre qu'au moment de la formation de ces hydrocarbures, non saturés, plusieurs molécules se réunissent et, dans les distillations successives, il se forme à côté de C^7H^{14} des quantités variables de produits de condensation moins riches en hydrogène; on aurait ainsi :

$$3C^7H^{12} = C^7H^{14} + C^{14}H^{22}.$$
$$4C^7H^{12} = 2C^7H^{14} + C^{14}H^{20}.$$
$$5C^7H^{12} = 3C^7H^{14} + C^{14}H^{18}.$$
$$nC^7H^{12} = (n-2)\,C^7H^{14} + C^{14}H^{18-2n}.$$

Ce qui s'accorde avec cette manière de voir c'est qu'à chaque nouvelle distillation des hydrocarbures bouillant haut, il se forme de nouvelles quantités de C^7H^{14}.

Dans le produit de la première distillation des chlorures de septénoxéthyle se rencontre le corps oxygéné dont il a déjà été question; il bout à 240° environ, réduit à chaud les sels d'argent en solution ammoniacale faible et se combine aux bisulfites alcalins. La combinaison avec le bisulfite de soude est une masse compacte à peine cristalline.

Sa composition n'est pas fixée d'une manière absolue, car elle peut être ou $C^{16}H^{32}O$ ou $C^{14}H^{26}O$; dans le premier cas l'équation

$$2C^9H^{19}ClO = C^{16}H^{32}O + C^2H^4Cl^2 + H^2O$$

exprimerait sa formation; dans le second, ce serait

$$2C^7H^{14}O = C^{14}H^{26}O + H^2O.$$

Sur le tétraphénol C^4H^4O, par MM. LIMPRICHT et RHODE (1).

Si l'acide pyromucique possède une constitution analogue à celle de l'acide salicylique, ses sels doivent donner le *tétraphénol* (homologue inférieur du phénol) par la distillation. Lorsqu'on distille du pyromucate de baryum, en recueillant les produits dans un mélange réfrigérant, on obtient un liquide bouillant à 32° et se volatilisant avec une grande rapidité. Mis dans un mélange de glace et d'azotate d'ammonium, il fournit des cristaux. Sa composition est celle du tétraphénol C^4H^4O (analyse : C=70,2 ; H=6,0 ; théorie : C=70,6 ; H=5,9). Il se comporte avec les acides comme le pyrrol et le furfurol, et se transforme déjà à froid une masse noire insoluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Sa solution alcoolique ne donne pas de réaction avec les sels ferriques, plombiques ou argentiques; la potasse ne le dissout pas ; le potassium est sans action sur lui.

Sur deux benzines pentachlorées isomériques et sur le chlorure de dichlorobenzol, par M. R. OTTO (2).

Lorsqu'on traite la sulfobenzide sèche par du chlore au soleil, il se forme, comme l'a fait voir autrefois l'auteur, un composé cristallin et un composé oléagineux. Si l'on mélange ce dernier avec 3 ou 4 volumes d'alcool, il se sépare une petite quantité de cristaux durs qui sont, comme le pensait M. Jungfleisch, du chlorure de bichlorobenzol $C^6H^4Cl^2.Cl^6$, et non le composé $C^6H^5Cl^7$ comme l'avait d'abord supposé l'auteur. Le produit dissous par l'alcool, étant décomposé par la potasse, donne deux benzines pentachlorées C^6HCl^5 isomériques, qu'on sépare en dissolvant le produit dans l'alcool bouillant; le produit chloré le moins fusible, qui est à peu près insoluble dans l'alcool froid, se dépose complétement par le refroidissement, tandis que son isomère reste en dissolution. Le premier, fusible à 198-199°, a déjà été décrit par M. Jungfleisch et par l'auteur. Le second, qui est facilement soluble dans l'alcool froid, fond à 85°, et cristallise en petites aiguilles incolores. M. Jungfleisch donne pour cet isomère le point de fusion 74°.

Sur l'action de l'action chlorhydrique sur la nitrobenzine, par M. H. BAUMHAUER (3).

Lorsqu'on fait chauffer à 200-230° en tube scellé 3 vol. d'acide chlorhydrique concentré avec 1 vol. de nitrobenzine, il s'élimine par le re-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 90 (1870), n° 2.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 35 (1870), n° 2.
(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VI, p. 8 (1870).

froidissement de petits cristaux qui sont sans doute du sel ammoniac, et il se forme du chlorhydrate de dichloraniline en petite quantité. Si l'on continue à chauffer et qu'on porte la température jusqu'à 245°, le contenu des tubes se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Celle-ci cède à l'eau bouillante du chlorhydrate de dichloraniline et un peu de chlorhydrate d'aniline. Le résidu renferme une petite quantité d'une combinaison cristallisant en minces tables incolores, dont la composition reste encore à établir.

On voit donc que la réaction de l'acide chlorhydrique est analogue à celle de l'acide bromhydrique qui s'effectue à 185°; dans les deux cas, il se produit d'abord de l'aniline et ensuite des produits substitués de celle-ci. Il est à remarquer que l'action réductrice de l'acide chlorhydrique est aussi énergique que celle des acides iodhydrique et bromhydrique. L'acide iodhydrique agit déjà à 104°.

Action du sulfure de carbone sur la triphénylguanidine, par M. F. HOBRECKER (1).

M. Hofmann a fait voir que la diphénylguanidine (mélaniline) est ramenée à l'état de diphénylsulfurée par l'action du sulfure de carbone, en même temps qu'il se forme de l'acide sulfocyanique. La triphénylguanidine éprouve une décomposition analogue; lorsqu'on la chauffe à 140° avec du sulfure de carbone, il se forme de la diphénylsulfurée et de l'essence de moutarde phénylée reconnaissable à son odeur, mais qui sous l'influence d'un peu d'eau se décompose en aniline, hydrogène sulfuré et acide carbonique. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$\underset{\text{Triphénylguanidine.}}{C^{19}H^{17}Az^3} + CS^2 = \underset{\text{Diphénylsulfurée.}}{C^{13}H^{12}Az^2S} + \underset{\text{Ess. de mout. phénylée.}}{C^7H^5AzS}.$$

Sur les produits de désulfuration de la sulfocarbanilide, par M. A. W. HOFMANN (2).

Dans un mémoire antérieur (3), l'auteur a fait voir que, par l'action de l'oxyde de plomb sur la sulfurée diphénylée, il se forme un corps de la composition de la mélaniline, $C^{13}H^{13}Az^3$. Il a reconnu depuis qu'il est isomérique et non identique avec cette dernière. La nouvelle base cristallise beaucoup plus facilement et constitue des aiguilles aplaties bien formées; elle exige environ deux fois plus d'alcool pour se dissoudre, et fond à 147°, tandis que l'ancienne mélaniline fond à 131°. L'auteur pro-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 689. N° 19 (1869).
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 686. N° 19 (1869).
(3) *Bullet. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 56 (Janvier 1870).

pose d'abandonner le nom de mélaniline pour le remplacer par celui de diphénylguanidine, en désignant par α celle qui est obtenue par désulfuration, et par β celle qui résulte de l'action du chlorure de cyanogène sur l'aniline; la vraie mélaniline devant correspondre à la mélamine de M. Liebig, c'est-à-dire constituant la mélamine triphénylée que l'auteur fera connaître prochainement.

La diphénylguanidine β donne, par l'action du cyanogène, la dicyanomélaniline fusible à 154°, qui, sous l'influence des acides, se transforme en mélanoximide, puis en acide diphénylparabanique fusible à 204°. Le composé α donne naissance aux mêmes dérivés paraissant identiques avec ceux du composé β.

Sur les réactions inverses dans la formation des guanidines trisubstituées, par **MM. V. MERZ** et **W. WEITH** (1).

Le produit final de l'action de la chaleur sur la sulfocarbanilide est la triphénylguanidine; mais si l'on opère en vase clos, même en présence d'une certaine quantité d'aniline, cette décomposition est très-limitée. Cette circonstance doit être attribuée à des réactions inverses, dues à l'action de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone formés sur la triphénylguanidine.

Lorsqu'on chauffe à 160 et 170° de la triphénylguanidine avec un excès de sulfure de carbone, en tubes scellés, on obtient de l'essence de moutarde phénylée et de la sulfocarbanilide :

$$\underset{\text{Triphénylguanidine.}}{Az^3\left\{\begin{matrix}C\\(C^6H^5)^3\\H^2\end{matrix}\right.} + CS^2 = \underset{\text{Sulfocarbanilide.}}{Az^2\left\{\begin{matrix}CS\\(C^6H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Essence phénylée.}}{Az\left\{\begin{matrix}CS\\C^6H^5\end{matrix}\right.}$$

De même, l'hydrogène sulfuré dirigé dans de la triphénylguanidine la décompose en aniline et sulfocarbanilide :

$$Az^3\left\{\begin{matrix}C\\(C^6H^5)^3\\H^2\end{matrix}\right. + H^2S = Az^2\left\{\begin{matrix}CS\\(C^6H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right. + AzH^2C^6H^5.$$

La tritolylguanidine donne lieu aux mêmes réactions inverses.

L'acide carbonique et l'eau font éprouver des décompositions analogues aux guanidines trisubstituées. Lorsqu'on distille la triphénylguanidine à 250° dans un courant d'acide carbonique, il se produit des vapeurs irritantes et le liquide distillé renferme, outre la guanidine inaltérée, de l'aniline et de la carbanilide. La triphénylguanidine, chauffée à 180° avec de l'eau, fournit également de la carbanilide, en même temps que de l'aniline et de l'acide carbonique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 25 (1870), n° 1.

Préparation des matières organiques sulfurées par le thiosulfate de sodium, par M. R. OTTO (1).

L'alcool ordinaire, chauffé à 120° pendant longtemps avec du thiosulfate de sodium (hyposulfite), se transforme, en petite quantité, en sulfhydrate d'éthyle.

L'iodure d'éthyle, traité de même, donne du sulfhydrate et du sulfure d'éthyle, en même temps qu'un corps iodé, renfermant sans doute l'iodure de triéthylsulfine résultant, suivant M. Œfele, de l'action de l'iodure d'éthyle sur le sulfure d'éthyle.

Le chlorure de benzyle $C^6H^5CH^2Cl$ fournit un produit brun et épais, renfermant beaucoup de soufre libre, et donnant à la distillation beaucoup d'hydrogène sulfuré, une petite quantité de sulfhydrate de benzyle, du toluène et du toluylène; enfin, à une température plus élevée, il passe du thionessal et du sulfure de tolallyle.

Sur quelques nouveaux dérivés de la guanidine, par M. Ferd. TIEMANN (2).

Naphtyldiphénylguanidine $C^{23}H^{19}Az^3 = Az^3\{C^{IV}.(C^{10}H^7)(C^6H^5)^2H^2$. On l'obtient en chauffant 1 mol. de sulfocarbanilide et 1 mol. de naphtylamine en solution alcoolique, avec de l'oxyde de plomb, filtrant, distillant l'alcool, reprenant le résidu par l'acide chlorhydrique étendu; la solution ainsi obtenue laisse déposer le chlorhydrate de naphtyldiphénylguanidine par l'addition d'acide chlorhydrique concentré. La base libre s'obtient en croûtes cristallines fusibles à 155°.

Le chloroplatinate est cristallin, ainsi que l'azotate, qui est peu soluble. Le chlorhydrate et le chloroplatinate ont été analysés.

Naphtyltolylphényl-guanidine $C^{24}H^{21}Az^3 = Az^3\{C^{IV}.(C^{10}H^7).(C^7H^7).(C^6H^5)H^2$. La phényltolylsulfocarbamide traitée par l'oxyde de plomb en présence de naphtylamine fournit, après filtration et évaporation de l'alcool, un résidu résineux qui se dissout complétement dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant; le chlorhydrate de la base ci dessus cristallise par le refroidissement. La base libre n'a été obtenue qu'à l'état d'une résine cassante, fusible à 60°. L'azotate est peu soluble et cristallin, de même que le chloroplatinate.

Tétraphényl toluylène-diguanidine $C^{33}H^{32}Az^6$. On l'obtient comme les précédentes en employant 2 mol. de sulfocarbanilide et 1 mol. de toluylène-diamine. Elle se forme d'après l'équation :

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 25.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 6 (1870), n° 1.

$$2\left[\begin{matrix}(CS)\\(C^6H^5)^2\\H^2\end{matrix}\Big\}Az^2\right] + \begin{matrix}(C^7H^6)''\\H^4\end{matrix}\Big\}\ Az^2 = \begin{matrix}\overset{IV}{C^2}\\(C^6H^5)^4\\(C^7H^6)''\\H^4\end{matrix}\Big\}Az^6 + 2H^2S.$$

La base libre forme un précipité volumineux blanc lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution d'un de ses sels; elle fond à 76° et se solidifie en une résine claire, cassante à froid. Elle se dissout dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, mais elle ne cristallise pas dans ces dissolvants. Le nitrate se distingue par son peu de solubilité. Le chloroplatinate renferme $C^{33}H^{32}Az^6,2HCl.PtCl^4$.

Diacétoluylène-diamine $C^{11}H^{14}Az^2O^2 = Az^2\}(C^7H^6)''(C^2H^3O)^2H^2$. On l'obtient en chauffant pendant quelques heures de la toluylène-diamine avec 2 mol. d'acide acétique cristallisable. Elle cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 221°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Elle a déjà été obtenue par M. R. Koch (1). Son dérivé nitré est peu soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, et cristallise en fines aiguilles, qui ne fondent pas à 240°.

Faits relatifs aux urées, par M. N. MENSCHUTKIN (2).

Dans ce mémoire, l'auteur approfondit l'étude de l'acide oxybenzuramique et de ses dérivés. Ces corps ont été décrits t. XII, p. 295 du *Bulletin de la Société chimique*; nous ne ferons donc que compléter les premières indications. L'auteur assigne à cet acide la formule rationnelle

$$C^6H^4[AzH(CO.H^2Az)].CO^2H.$$

L'alcool est le meilleur dissolvant de l'oxyde oxybenzuramique; mais les cristaux qu'il fournit sont petits et indistincts; l'éther en dissout des traces.

L'acide oxybenzuramique sec ne s'altère pas; lorsqu'il est humide, il devient quelquefois rouge et surtout brun. En solution aqueuse, il donne un acide brun par évaporation; les alcalis et l'ammoniaque produisent le même effet. Chauffé en tubes bouchés, il se forme d'abord un sublimé; ensuite l'acide fond et se décompose en dégageant de l'ammoniaque. La baryte caustique ainsi que la potasse faible éliminent très-difficilement de l'ammoniaque. L'acide sulfurique dissout l'acide oxybenzuramique; l'eau sépare un précipité qui est probablement de l'acide inaltéré. L'acide azotique, d'une densité de 1,4,

(1) *Bulletin de la Société chimique*, (2) t. XII, p. 478 1869).

(2) *Journal de la Soc. chim. russe*, t. I, p. 33. Extrait de *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIII (nouv. sér., t. LXXVII), p. 83, janvier 1870.

agit énergiquement sur l'acide à l'ébullition, en le dissolvant ; il se produit un acide nitré donnant des cristaux jaunes, mais la majeure partie de l'acide oxybenzuramique est résinifiée. Ce dernier décompose facilement les carbonates.

Le sel ammoniacal forme une masse cristalline très-soluble dans l'eau. Les cristaux sont blancs, mais indistincts. Sa formule est probablement

$$C^6H^4[AzH(CO.H^2Az)].CO^2.AzH^4 + H^2O.$$

Le sel de baryum est très-soluble dans l'eau; évaporé au-dessus de l'acide sulfurique il donne une masse gommeuse qui devient dure ensuite et se fendille.

Le sel de magnésium ressemble au précédent.

Acide hydantoïque. L'auteur a voulu s'assurer si cet acide renferme un groupe amidé alcoolique; à cet effet, il l'a fait chauffer à 160-170° pendant 20 heures en tube scellé, avec de l'acide iodhydrique ; à l'ouverture du tube, il y a eu un dégagement d'acide carbonique; il s'était formé de l'iodure d'ammonium et du glycocolle en vertu de l'équation suivante :

$$CH^2[AzH(CO.H^2Az)].CO^2H + HI + H^2O = CH^2[AzH^2].CO^2H + CO^2 + AzH^4I.$$

Il est donc démontré, suivant l'auteur, que l'acide hydantoïque renferme deux groupes amidés différents, comme l'acide oxybenzuramique.

L'auteur termine son mémoire par quelques considérations sur la classification et les formules des uréides qu'a données M. Baeyer ; lui-même dérive ces corps des différents acides en remplaçant dans leurs amides H par le reste $CO.H^2Az$, et établit ainsi une nouvelle classification.

Sur le tétraméthylbenzol,
par MM. P. JANNASCH et R. FITTIG (1).

Pour préparer ce composé, les auteurs ont transformé le triméthylbenzol (pseudocumol) en dérivé bromé, qu'ils ont décomposé en solution éthérée, en présence d'iodure de méthyle, par le sodium. Après six jours de contact avec ce dernier, le produit fut soumis à la distillation. Après plusieurs fractionnements, la majeure partie distillait à 185-195° et cristallisait presque entièrement par le refroidissement. Ce nouvel hydrocarbure fut purifié par expression dans du papier et redistillé. Son analyse a conduit à la formule $C^{10}H^{14} = C^6H^2(CH^3)^4$.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 161.

Comme la théorie indique plusieurs tétraméthylbenzols, les auteurs désignent celui-ci sous le nom de *durol*. C'est le premier hydrocarbure solide connu dans la série de la benzine. Il se dépose de l'alcool en cristaux compactes, paraissant appartenir au système mono- ou triclinique. Il se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, la benzine, fond à 79-80° et bout à 189-191°, mais distille facilement avec la vapeur d'eau; il est plus léger que l'eau.

Dinitrodurol $C^{10}H^{12}(AzO^2)^2 = C^6(AzO^2)^2(CH^3)^4$. L'acide nitrique concentré dissout à froid le durol, et l'addition d'eau sépare un précipité floconneux blanc de dinitrodurol pur. Ce produit cristallise dans l'alcool en prismes rhomboïdaux brillants et incolores; il se dissout facilement dans l'éther, moins bien dans la benzine et plus difficilement encore dans l'alcool, même bouillant. Il fond à 205° et se sublime en aiguilles brillantes.

Dibromodurol $C^6Br^2(CH^3)^4$. On l'obtient en dissolvant à froid le durol dans un excès de brome, et lavant le produit à la soude et à l'eau. Il est presque insoluble dans l'alcool à froid peu soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en longues aiguilles soyeuses, déliées et fragiles. Il fond à 199° et se sublime sans décomposition.

Sur l'azoxytoluide, par M. W. PETRIEFF (1).

L'auteur, étudiant l'azotoluide dérivée des nitrotoluènes liquide et solide, a préparé de l'azoxytoluide. Suivant M. Jaworsky, l'azoxytoluide obtenue par l'action de l'amalgame de sodium sur le nitrotoluène, en même temps que l'azotoluide, est une huile. Celle qu'a préparée l'auteur est solide et constitue des lames cristallines rouges assez grandes; son point de fusion, situé à 57°, est de 21° supérieur à celui de l'azoxybenzide; elle est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther que l'azotoluide, et ne se dépose par conséquent dans l'eau mère qu'après celle-ci; sa solution alcoolique, traitée par l'amalgame de sodium, fournit aisément de l'hydrazotoluide.

Recherches sur les acides iodosalicylique, oxysalicylique et hypogallique, par M. P. LIECHTI (2).

Il existe trois acides $C^7H^6O^3$, *l'acide salicylique*, *l'acide oxybenzoïque* et *l'acide paroxybenzoïque*. On connaît de même plusieurs acides $C^7H^6O^4$: *l'acide oxysalicylique* obtenu par Lautemann (3) par l'action de

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. série, t. VI, p. 30.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplém., t. VII, p. 129 (1870).
(3) *Bulletin de la Société chimique*, 1861, p. 22.

la potasse sur l'acide iodosalicylique; *l'acide protocatéchique*, identique avec *l'acide carbohydroquinonique* et avec *l'acide dioxybenzoïque* de M. Barth; enfin *l'acide hypogallique*, qui se forme, d'après MM. Matthiessen et Foster, par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide hémipinique. Le but de ce mémoire est l'étude des acides oxysalicylique et hypogallique ainsi que celle des acides iodosalicyliques qui ont servi de point de départ pour obtenir l'acide oxysalicylique.

Acides iodosalicyliques. Pour obtenir ces acides, déjà préparés par Lautemann (1), l'auteur dissout 1 partie d'acide salicylique dans 25 parties d'eau chaude, et y ajoute un mélange de 1 partie d'iode et 1/3 de partie d'acide iodique; le liquide se trouble et il se dépose un liquide oléagineux brun, qui cristallise par le refroidissement et qui est formé d'acides mono- et diiodosalicylique. Avant le refroidissement on lave ce liquide plusieurs fois avec un peu d'eau bouillante qui dissout l'acide salicylique et seulement un peu des acides iodés; ces derniers sont plus solubles à froid que l'acide salicylique, mais moins solubles à chaud (l'acide salicylique se dissout dans 2,500 parties d'eau à 10° et dans 15 à 20 parties d'eau bouillante). En opérant ainsi, il ne se forme pas d'acide triiodé, et des traces seulement du corps rouge $C^6H^2I^2O$ observé par Lautemann. Le séparation des deux acides iodés s'effectue bien par le procédé de Lautemann, en les transformant en sels de soude. Avec les proportions indiquées, 50 grammes d'acide salicylique donnent 50 grammes d'acide monoiodé et 24 grammes d'acide biiodé. Si l'on emploie moins de 25 parties d'eau, c'est l'acide diiodé qui domine.

Acide monoiodosalicylique $C^6H^3I\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\end{matrix}\right.$. Poudre cristalline blanche, cristallisant dans l'eau en aiguilles arborescentes, anhydres et fusibles à 184°; sous l'eau, il fond dès 98°; il se dissout dans 893 parties d'eau à 20° et dans 104 parties à 100°; l'alcool et l'éther le dissolvent bien. Une ébullition prolongée l'altère. Le *sel de sodium* $C^7H^4IO^3Na$ se sépare en écailles incolores et anhydres, solubles dans 13 parties d'eau à 20°, à peine solubles dans l'éther. L'auteur n'a pas obtenu de sel disodique. Le *sel de potassium* $C^7H^4IO^3K$ forme des lamelles incolores, dont la solution brunit à l'air; il se dissout dans 5,2 parties d'eau à 20°; il est aussi soluble dans l'alcool froid, très-peu soluble dans l'éther. Le *sel d'ammonium* $2(C^7H^4IO^3AzH^4) + 7H^2O$ cristallise en grosses aiguilles mamelonnées, solubles dans 10,5 parties d'eau à 20°.

L'acide monoiodosalicylique, chauffé à 160° pendant 6 heures, donne

(1) *Répertoire de chimie pure*, t. VI, p. 190 (1862).

une matière brune, de l'iodure et du carbonate d'ammonium, et un corps sublimable à 150°, qui se sépare par l'évaporation de la liqueur saturée par l'acide chlorhydrique; ce nouveau corps forme des aiguilles volumineuses exemptes d'iode et d'azote, il ne constitue donc pas l'amide $C^7H^5(AzH^2)O^3$. Il possède une odeur particulière, fond à 152°, est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, d'où il cristallise en aiguilles incolores. Sa solution est acide et se colore en violet par le chlorure ferrique. Il paraît renfermer $C^{14}H^{12}O^7$ et résulter d'une réduction de l'acide oxysalicylique.

Le *sel de baryum* $(C^7H^4IO^3)^2Ba + 4H^2O$ forme des lamelles quadrangulaires très-brillantes, solubles dans 78 parties d'eau à 20°, peu solubles dans l'alcool, à peine solubles dans l'éther; séché sur l'acide sulfurique, il renferme H^2O; d'après Lautemann, il est anhydre. On obtient un sel basique $C^7H^3IO^3Ba + 2H^2O$ ou $+ 2\ 1/2H^2O$, en aiguilles groupées en faisceaux ou en étoiles, lorsqu'on verse une solution concentrée et chaude dans de l'eau de baryte; il n'est que très-peu soluble dans l'eau bouillante. Sa réaction est très-alcaline.

Acide diiodosalicylique $C^6H^2I^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\end{matrix}\right.$. Poudre confusément cristalline, soluble dans 1428 parties d'eau à 15° et dans 656 parties d'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se ramollit à 193° sans fondre, émet des vapeurs violettes à 197° et se décompose. Le *sel de sodium* $2(C^7H^3I^2O^3Na) + 5H^2O$ forme des aiguilles aplaties et brillantes, solubles dans 49,6 parties d'eau à 20°, solubles dans l'alcool, à peine dans l'éther. Le *sel potassique* $2(C^7H^3I^2C^3K) + H^2O$ cristallise en lamelles chatoyantes solubles dans 180,7 parties d'eau à 20°, très-peu solubles dans l'éther. Le *sel ammonique* renferme $1/2H^2O$ et cristallise en petites aiguilles arborescentes, solubles dans 316 parties d'eau à 20°.

Le *diiodosalicylate de baryum* $(C^{14}H^3I^2O^3)^2Ba + 3H^2O$ est en longues aiguilles brillantes, solubles dans 1350 parties d'eau à 20°, très-peu solubles dans l'alcool. Le sel basique $C^7H^2I^2O^3.Ba + 3H^2O$ cristallise en petites tables soyeuses, très-peu solubles dans l'eau. Le *sel de calcium* $(C^7H^3I^2O^3)^2Ca + 5H^2O$, forme des aiguilles très-brillantes, solubles dans 1160 parties d'eau à 20°.

Acide oxysalicylique $C^7H^6O^4 = C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\2OH\end{matrix}\right.$. Cet acide a été préparé par la méthode de Lautemann; les cristaux sont toujours anhydres, tandis que l'acide hypogallique, qui a été considéré par quelques chimistes comme identique avec l'acide oxysalicylique, cristallise avec

14,8 % d'eau. Du reste, beaucoup de leurs propriétés sont les mêmes: l'un et l'autre réduisent à chaud l'azotate d'argent et le tartrate cupropotassique; le chlorure ferrique les colore en bleu, puis en rouge lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque. L'acide oxysalicylique se dissout dans 58,7 parties d'eau à 21° et dans beaucoup moins à 100°; il fond à 183° et non à 193°.

L'*éther oxysalicylique* $C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\2OH\end{matrix}\right.$ s'obtient en saturant d'acide chlorhydrique une solution alcoolique d'acide oxysalicylique, évaporant après 24 heures au bain-marie, redissolvant le résidu cristallin dans l'alcool faible, agitant cette solution, après neutralisation, avec de l'éther, et dissolvant dans le sulfure de carbone bouillant le résidu de la solution éthérée; il reste ainsi une substance brune, tandis que l'éther oxysalicylique se dissout et cristallise par le refroidissement en lamelles fusibles à 78° et non sublimables. Ces cristaux sont très-solubles dans l'alcool et déliquescents dans la vapeur d'éther, peu solubles dans l'eau. L'amide correspondante, qu'on obtient en petits cristaux incolores lorsqu'on sature d'ammoniaque sa solution éthérée, est très-altérable, car elle brunit immédiatement au contact de l'air.

Acides opinique et isopinique. L'acide hémipinique, qui sert à préparer l'acide hypogallique, s'obtient, suivant MM. Matthiessen et Foster, par l'action de la potasse sur l'acide opianique $C^{10}H^{10}O^5$, qui se dédouble en méconine $C^{10}H^{10}O^4$ et acide hémipinique $C^{10}H^{10}O^6$; l'auteur, n'étant pas parvenu à obtenir ce dédoublement par l'action de la potasse de 1,38 de densité, a préparé l'acide hémipinique par la méthode de M. Wœhler, en oxydant l'acide opianique par le peroxyde de plomb et l'acide sulfurique. Pour préparer l'acide hypogallique, on arrose l'acide hémipinique d'acide iodhydrique très-concentré, et l'on chauffe doucement jusqu'à ce qu'il se dégage quelques bulles de gaz; on enlève du feu et l'on agite vivement; on alterne ainsi entre la chaleur et l'agitation jusqu'à ce que ces bulles de gaz ne se produisent plus. On étend ensuite d'eau et l'on ajoute de l'oxyde de mercure pour enlever l'acide iodhydrique, puis l'on décolore par le charbon et l'on évapore à cristallisation. A une certaine concentration, il se sépare des prismes incolores, puis seulement l'acide hypogallique; ces deux derniers corps se séparent facilement par cristallisation. Le premier est un acide qui est différent de l'acide intermédiaire $C^8H^8O^4$ observé par MM. Matthiessen et Foster; l'auteur le nomme *acide opinique*.

L'acide opinique cristallise en longs prismes brillants et en tables

minces, jaunissant peu à peu à l'air; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais très-peu dans l'éther. Il ne réduit que très-lentement l'azotate d'argent et pas du tout le tartrate cupropotassique. Le chlorure ferrique le colore en lilas. Ces cristaux renferment $C^{14}H^{10}O^8+3H^2O$; ils perdent leur eau à 100°; à 105° ils se ramollissent et fondent à 148°. Chauffés, ils répandent une odeur de vanille.

L'acide hypogallique qui se dépose des eaux mères de l'acide opinique renferme $3/2H^2O$, qu'il perd à 100°; mais une dessiccation prolongée l'altère; si on le dessèche dans le vide, il ne perd que les deux tiers de cette eau, et il renferme alors exactement $C^{14}H^{12}O^9$ ou $C^{14}H^{10}O^8+H^2O$; les cristaux ont donc pour composition $C^{14}H^{10}O^8+3H^2O$ et non $2C^7H^6O^4+3H^2O$. L'acide hypogallique n'est donc pas un acide oxysalicylique; c'est un isomère de l'acide opinique, *l'acide isopinique*. Il se forme d'après l'équation :

$$\underset{\text{Acide hémipinique}}{2C^{10}H^{10}O^6} + 4HI = 4CH^3I + \underset{\text{Ac. oxalique}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Ac. isopinique}}{C^{14}H^{10}O^8};$$

l'acide carbonique produit résulte de l'action de IH sur l'acide oxalique.

L'acide isopinique se distingue de l'acide opinique par sa forme, son eau de cristallisation, sa solubilité et l'action du chlorure ferrique qui le colore en bleu ou en brun. Il est soluble dans l'alcool, très-peu dans l'éther; il cristallise en aiguilles mamelonnées ou en tables allongées et dentelées. Il réduit l'azotate d'argent ammoniacal et le tartrate cupropotassique. Ses sels sont très-altérables. Chauffé dans un tube, il commence à se sublimer à 130° et fond à 148° en se ramollissant d'abord. Une fusion prolongée l'altère, car le chlorure ferrique le colore ensuite en vert.

Ainsi, non-seulement il n'y a pas identité entre les acides oxysalicylique et hypogallique, mais il n'y a même pas isomérie.

Sur quelques acides dérivés de l'hydrure de salicyle, par M. G. STÆDELER (1).

M. Rossel, par l'action de l'amalgame de sodium et de l'eau, a transformé l'aldéhyde anisique en hydranisoïne et alcool anisique; par l'action de l'amalgame seul, il se forme en outre de l'acide anisique. D'après MM. Reinecke et Beilstein, l'aldéhyde salicylique donne de la saligénine par l'action de l'amalgame et de l'eau. L'auteur a fait agir sur cette aldéhyde de l'amalgame seul.

Si l'on agite l'hydrure de salicyle avec de l'amalgame à 3 % de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.* Supplementband, VII, p. 159.

sodium, le mélange s'échauffe et l'on est obligé de refroidir; lorsqu'une nouvelle addition d'amalgame ne produit plus d'échauffement, on ajoute de l'eau qui dissout la poudre verte qui s'est formée, et par l'agitation la solution se décolore. Celle-ci, saturée d'acide carbonique et agitée avec de l'éther, lui cède de la saligénine. La solution aqueuse, évaporée au bain-marie, fut reprise par de l'alcool, qui laissa du carbonate de soude et se chargea d'un autre sel qui resta après l'évaporation à l'état d'une masse brunâtre. Celle-ci redissoute dans l'eau et traitée par de l'acide sulfurique ne fournit pas d'acide salicylique, mais un produit oléagineux, en grande partie soluble dans l'eau bouillante, qui, par le refroidissement, laisse déposer un acide cristallin, fusible à 94-95°, que l'auteur nomme *acide β-salylique* et qui renferme $C^{21}H^{22}O^8$. Cet acide, peu soluble dans l'eau froide, se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther; il fond facilement dans l'eau et se dissout à l'ébullition. Le chlorure ferrique le colore en violet. Déposé rapidement, il ressemble à l'acide benzoïque, mais ses cristaux formés lentements sont groupés en faisceaux. Les alcalis le dissolvent en donnant des sels incolores; celui d'ammonium perd facilement de l'ammoniaque et devient acide. Le *sel d'argent* $C^{21}H^{19}Ag^3O^8$ forme des aiguilles déliées, groupées en mamelons.

Mais cet acide ne résulte pas de l'action de l'amalgame de sodium, car il ne se produit pas avec l'hydrure de salicyle récemment préparé. Au contraire, il existe dans l'hydrure conservé depuis longtemps sous l'eau et l'on peut l'en retirer en suivant la marche décrite. On obtient ainsi, d'abord de gros prismes d'un acide que l'auteur nomme *acide α-salylique*, puis des faisceaux de l'acide β-salylique fusible à 95°.

L'acide α-salylique forme des prismes carrés à base oblique ou des tables, fusibles à 100-101°; chauffé plus fort, il émet des vapeurs irritantes. Il est soluble dans l'alcool et l'éther; il se dissout dans l'eau bouillante, en fondant d'abord. Le chlorure ferrique ne le colore pas, ce qui le distingue de l'acide β. Sa composition est $C^{14}H^{14}O^5$. Son sel d'argent est un précipité caillebotté beaucoup moins soluble que le sel β, qui renferme 42,78 % d'argent au lieu de 45,38 qu'exigerait la formule $C^{14}H^{12}Ag^2O^5$. Les acides α- et β-salylique se forment par l'action prolongée de l'eau sur l'hydrure de salicyle :

$$2C^7H^6O^2 + H^2O = C^{14}H^{14}O^5$$
$$3C^7H^6O^2 + 2H^2O = C^{21}H^{22}O^8.$$

L'acide α ne se trouve pas après l'action de l'amalgame de sodium, par suite d'un dédoublement probable en saligénine et acide β :

$$2C^{14}H^{14}O^5 + H^2 = C^7H^8O^2 + C^{21}H^{22}O^8.$$

Les acides α- et β-salylique ne se forment que par une action longtemps prolongée de l'eau. De l'hydrure de salicyle récemment préparé n'en fournit pas lorsqu'on le chauffe pendant très-longtemps au bain-marie et même à 120°.

Sur un nouveau mode de formation de l'acide protocatéchique, par M. G. MALIN (1).

En traitant l'acide sulfanisique $C^6H^4\left\{\begin{matrix}COOH\\O.CH^3\\SO^3H\end{matrix}\right.$ par la potasse en fusion, l'auteur a obtenu l'acide protocatéchique $C^7H^6O^4$, fusible à 198°. La masse fondue, dissoute dans l'eau est sursaturée d'acide, et la solution est épuisée par l'éther, qui dissout l'acide protocatéchique. Le résidu de la distillation de l'éther est purifié par cristallisation (2) (16 gr. d'acide sulfanisique fournissent 2 gr. d'acide pur). Cette fusion doit se faire avec beaucoup de précautions, car si l'on chauffe trop longtemps, on obtient de la pyrocatéchine et des matières colorées incristallisables.

Sur quelques dérivés xylidiques, par M. B. GENZ (3).

La xylidine employée par l'auteur provenait des portions supérieures de l'aniline; son point d'ébullition était situé à 212-213°.

L'*acétoxylide* $\left.\begin{matrix}C^8H^9\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}Az$ s'obtient en faisant bouillir pendant deux jours la xylidine avec de l'acide acétique cristallisable. Elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, et cristallise de cette solution en longues aiguilles blanches, fusibles de 112 à 113°. L'alcool et l'éther la dissolvent aisément.

La potasse la décompose en xylidine et acétate de potassium.

Acétoxylide bromée $\left.\begin{matrix}C^8H^8.Br\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}Az$. En agitant une solution aqueuse

(1) *Berichte der chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 535, et *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 317, n° 13.

(2) L'auteur a trouvé, en comparant l'acide protocatéchique avec l'acide carbohydroquinonique de M. Hesse (*Répertoire de chimie pure*, 1860, p. 32), obtenu par l'action du brome sur l'acide quinique, que ces deux acides sont parfaitement identiques. Le point de fusion et la coloration verte que donne l'acide protocatéchique sous l'influence du perchlorure de fer, qui passe au bleu et ensuite au rouge par une addition de carbonate de sodium, sont les mêmes. Les deux acides réduisent les sels d'argent, mais non le tartrate cupro-potassique.

(3) *Berichte der chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 686, n° 19, 1869.

d'acétoxylide avec de l'eau de brome jusqu'à coloration jaune du liquide, il se forme un précipité rougeâtre qui, recristallisé dans l'eau, se présente sous forme d'aiguilles blanches.

Mexylidine ou dixylylguanidine $\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ (C^8H^9)^2 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^3$. Cette base prend naissance dans l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur la xylidine sèche. Elle se présente en grandes plaques blanches, peu solubles dans l'eau froide; l'alcool et l'éther les dissolvent facilement. Elle forme avec le chlorure de platine un chloroplatinate cristallisé, de la formule

$$(C^{17}H^{21}Az^3.HCl)^2 + PtCl^4.$$

Sur l'acide mellique, par M. A. BAEYER (1).

Ce mémoire renferme l'ensemble des travaux de l'auteur sur l'acide mellique et ses dirivés; deux notes préalables ont déjà paru sur ce sujet dans ce recueil (2).

Acide mellique. Suivant M. Hugo Müller, le chlorure $C^6(COCl)^6$ serait une substance non volatile; l'auteur pense que le corps décrit par ce chimiste n'était pas pur et renfermait probablement un oxychlorure. On l'obtient pur de la manière suivante: on met en digestion de l'acide mellique avec du perchlorure de phosphore en excès dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on chauffe jusqu'à ce que tout soit dissous, on chasse à 180° l'oxychlorure et le perchlorure de phosphore en excès au moyen d'un courant d'air; si l'on élève ensuite la température, le chlorure mellique distille sous forme d'une huile incolore qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline molle, facilement soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau et se décomposant lentement par l'ébullition avec l'eau en formant de l'acide mellique.

Acide hydromellique $C^{12}O^{12}H^{12}$. On ajoute de l'amalgame de sodium à 4-5 pour cent à une solution aqueuse de mellate d'ammoniaque; à la fin de la réaction on chauffe un peu, ensuite on neutralise avec de l'acide acétique, on précipite par l'acétate de plomb et on décompose par l'hydrogène sulfuré; à l'évaporation, l'acide hydromellique se présente sous la forme d'un sirop qui se concrète peu à peu en cristaux indistincts rappelant le sucre de raisin. Il est très-hygroscopique, mais non déliquescent; il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool, mais peu soluble dans l'éther. Lorsqu'on le chauffe il fond en un liquide incolore, perd de l'eau, dégage de l'acide carbonique, brunit et laisse un

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.* Supplément, t. VII, p. 1 (1869).

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. VIII, p. 56, et t. XII, p. 473.

abondant résidu charbonneux ; en même temps, il se dégage des vapeurs jaunes qui ont la même odeur que celles qui passent à la distillation sèche de l'acide citrique et se condensent en gouttes huileuses solubles dans la potasse.

L'acide hydromellique, qui est sexbasique, forme des sels alcalins facilement solubles dans l'eau ; ceux des terres et des métaux pesants sont en partie solubles, en partie insolubles. Plusieurs d'entre eux ont la propriété, comme le citrate de chaux, d'être précipités à chaud et de se redissoudre pendant le refroidissement.

L'acide hydromellique ne donne pas de précipité avec *l'acétate* de chaux à froid ; à chaud, il y a un trouble et il se forme un précipité qui se redissout à froid. *L'acétate de magnésie* ne donne de précipité ni à chaud ni à froid ; l'alcool précipite le sel de magnésie d'abord en gouttes huileuses, ensuite en flocons.

L'acétate de baryte donne un précipité floconneux, facilement soluble dans l'acide acétique. *L'acétate de zinc* donne à froid un précipité cristallin très-soluble dans l'acide acétique en excès et précipitable à chaud. *L'acétate de manganèse* ne donne pas de précipité à froid, mais à chaud ; ce caractère est encore plus prononcé pour ce sel que pour les autres ; le précipité se redissout à froid. *L'acétate de cuivre* donne un précipité floconneux blanc bleuâtre, soluble dans un excès d'acide acétique ; *l'acétate de plomb* donne un précipité blanc floconneux, un peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acide acétique ; le *nitrate d'argent* ne précipite pas.

L'hydromellate d'ammoniaque est une matière incolore très-soluble dans l'eau, ressemblant à du vernis ; le *sel de soude* lui ressemble ; avec peu d'eau, il donne une masse épaisse, sirupeuse, qui se dessèche comme de la gomme. C'est par le sel d'ammoniaque que l'acide hydromellique se distingue de l'acide mellique, ce dernier fournissant un sel cristallisé.

Les sels alcalins de l'acide hydromellique donnent, avec les sels des terres et des métaux lourds, des précipités non caractéristiques et renfermant en général de l'alcali.

Le sel de plomb et celui *d'argent* sont amorphes.

L'éther hydromellique se forme lorsqu'on fait passer de l'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide. C'est une huile épaisse, insoluble dans l'eau, se décomposant par la chaleur et fournissant à la distillation un gaz, un liquide et un solide. Ce dernier cristallise en gros prismes facilement solubles dans l'alcool bouillant, et se précipitant en fines aiguilles ; il fond de 128 à 130°, et l'analyse con-

duit à le considérer comme un mélange de $C^6H^2(CO^2C^2H^5)^4$, probablement de l'éther pyromellique, et $C^6H^3(CO^2C^2H^5)^3$. La potasse le décompose à chaud; les acides en séparent une substance peu soluble, qui est un mélange des deux acides. La portion liquide du produit distillé est formée d'éthers d'acides plus riches en hydrogène, parmi lesquels se trouve peut-être de l'acide hydrobenzoïque.

L'acide hydromellique, chauffé avec du perchlorure de phosphore, fournit le chlorure hydromellique, qui est une masse poisseuse jaunâtre.

Les réactifs oxydants n'agissent que peu sur l'acide hydromellique. Un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique concentré n'a pas d'action.

L'acide hydromellique chauffé avec de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique fournit l'acide isohydromellique isomérique; la même transformation se produit spontanément à la longue.

Le brome n'a pas d'action à froid. Sous pression à 130° et en présence de l'eau, il se forme des acides bromés et les acides isopyromellique, trimésique et isohydromellique.

Action de l'acide sulfurique sur l'acide hydromellique à chaud. Lorsqu'on fait chauffer de l'acide hydromellique avec cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré, il se dégage des acides carbonique et sulfureux, et il se forme des acides isopyromellique et trimésique :

$$\underset{\text{Acide hydromellique.}}{C^6H^6(CO^2H)^6} + 3SO^4H^2 = \underset{\text{Acide isopyromellique.}}{C^6H^2(CO^2H)^4} + 2CO^2 + 3SO^2 + 3H^2O.$$

$$\underset{\text{Acide hydromellique.}}{C^6H^6(CO^2H)^6} + 3SO^4H^2 = \underset{\text{Acide trimésique.}}{C^6H^3(CO^2H)^3} + 3CO^2 + 3SO^2 + 3H^2O.$$

Acide isopyromellique, $C^{10}H^6O^8$. Le produit obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide hydromellique, renferme une partie facilement soluble dans l'eau, l'acide isopyromellique, et une partie peu soluble, l'acide trimésique. Pour purifier l'acide isopyromellique, on le neutralise par l'ammoniaque, on précipite par l'acétate de plomb, on décompose par l'hydrogène sulfuré, on concentre et, après addition d'un peu d'acide sulfurique, on extrait par l'éther.

L'acide isopyromellique se présente sous forme de mamelons cristallins réunis en croûtes, peu solubles dans l'éther pur, facilement solubles dans l'éther aqueux. Il se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré, peu dans l'acide dilué ; cette dernière solution l'abandonne par l'évaporation en courtes aiguilles cristallines brillantes. Il décompose à froid les carbonates alcalins, l'alcool précipite ses sels à l'état de gouttes huileuses. Le point de fusion de l'acide isopyromellique

est situé à 238°; chauffé dans un tube bouché, il se sublime en partie.

L'acétate de magnésie ne donne de précipité avec l'acide ni à froid ni à chaud; l'addition d'alcool précipite le sel à l'état de gouttes huileuses. *L'acétate de chaux* ne donne de précipité qu'après quelque temps, ce précipité est cristallin, augmente pendant quelque temps, est composé de fines aiguilles agglomérées et est peu soluble dans l'acide acétique en excès. *L'acétate de baryte* donne un précipité floconneux, se rassemblant à l'ébullition en une poudre grenue et cristalline, très-peu soluble dans l'acide acétique. *Le chlorure de baryum* détermine un trouble d'abord, plus tard il se forme de petits cristaux d'apparence octaédrique du sel $Ba^2(C^{10}O^8H^5)$. Le sel de baryte caractérise l'acide isopyromellique en ce que son aspect diffère de celui des pyromellitate et trimésate de baryte.

L'acétate de zinc ne précipite pas la solution de l'acide isopyromellique; à l'ébullition elle se trouble, mais à froid elle s'éclaircit de nouveau. *L'acétate de manganèse* ne donne pas de précipité à froid; à chaud il se forme un précipité cristallin, granuleux, incolore, composé de petites aiguilles, qui disparaît à froid; il est peu soluble dans l'acide acétique en excès, même à l'ébullition. *L'acétate de cuivre* ne donne pas de précipité à froid avec des solutions étendues; à chaud il se forme un précipité cristallin grenu, blanc bleuâtre, facilement soluble dans l'acide acétique; avec une solution concentrée, le précipité se forme déjà à froid et augmente à chaud. *L'acétate de plomb* donne un précipité blanc floconneux qui, à chaud, se ramasse en une poudre non cristalline, très-peu soluble, même à chaud, dans l'acide acétique en excès. *Le nitrate d'argent* ne donne pas de précipité.

L'acide isopyromellique est isomérique avec l'acide pyromellique. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à de l'acide en solution concentrée, le liquide se prend en une bouillie de cristaux. C'est un sel acide. Si on neutralise complétement, tout se dissout, parce que le sel neutre est très-soluble; la solution cristallise par évaporation. Elle ne donne pas de précipité avec les sels de chaux à froid; à chaud, il se forme un dépôt cristallin; une solution d'acétate de zinc, pas trop diluée, ne donne pas de précipité à froid, à chaud il se forme un dépôt floconneux qui se condense et qui disparaît de nouveau pendant le refroidissement. Le sulfate de cuivre concentré précipite. Le nitrate d'argent précipite des aiguilles blanches, courtes et grosses, se colorant un peu à la lumière, mais non à l'ébullition, et détonant par la chaleur.

Acide hydroisopyromellique, $C^{10}H^{10}O^8 = C^6H^6(CO^2H)^4$. On l'obtient en faisant agir l'amalgame de sodium sur l'acide isopyromellique neutra-

lisé par l'ammoniaque, et en opérant de tous points comme il a été dit pour l'acide mellique. Cet acide, qui est tétrabasique, est très-soluble dans l'eau ; l'éther l'enlève facilement à cette solution. L'acide hydroïsopyromellique est fusible en un liquide incolore qui, à une température plus élevée, dégage un gaz et fournit un produit distillé insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse et ayant l'odeur de l'acide hydrobenzoïque.

L'acétate de baryte et l'eau de baryte forment, dans une solution concentrée de cet acide, un précipité amorphe soluble dans beaucoup d'eau. *L'acétate de manganèse* ne donne qu'à chaud un précipité qui se redissout déjà par un léger refroidissement. *L'acétate de plomb* donne un précipité blanc amorphe, soluble dans une grande quantité d'eau. *Le nitrate d'argent* ne précipite pas l'acide, mais le sel ammoniacal. C'est un précipité blanc, composé de petites aiguilles, se colorant rapidement à la lumière et qui, chauffé, brunit et détone.

Il est à remarquer que les hydroacides qu'on décrit ici cristallisent bien moins facilement que les acides aromatiques et fournissent des sels plus solubles.

L'éther hydroïsopyromellique est huileux ; les produits qu'il fournit à la distillation sont analogues à ceux que donne l'éther hydromellique.

Action de l'acide sulfurique sur l'acide hydroïsopyromellique. En chauffant cet acide avec 5 parties d'acide sulfurique comme on a fait pour l'acide hydromellique, une réaction analogue a lieu ; il se dégage du gaz en abondance, il se sublime un peu d'acide d'acide benzoïque et une quantité considérable d'anhydride phtalique.

Le liquide, chauffé jusqu'à cessation complète de dégagement gazeux, est étendu d'eau et épuisé par l'éther. Après évaporation de celui-ci il reste une masse brune qui est dissoute dans l'eau et additionnée d'eau de baryte ; il se forme trois sels de baryte : un sel insoluble qui est de l'isopyromellate, un sel facilement soluble qui est de l'isophtalate, et un sel de solubilité moyenne qui, décomposé par de l'acide chlorhydrique, fournit *l'acide hémimellique* $C^9H^6O^6$ cristallisant en belles aiguilles incolores. C'est un acide tricarboné de la benzine, isomérique avec l'acide trimésique ; il commence à fondre à 185° ; maintenu pendant quelque temps en fusion, il se concrète en une masse cristalline fusible déjà à 125°. Soumis à une chaleur plus élevée, il fournit entre autres de l'anhydride phtalique et de l'acide benzoïque. On aurait pu penser que l'acide hémimellique n'est que de l'acide phtalique impur, mais les caractères qui suivent servent à distinguer ces deux acides.

L'acide hémimellique est peu soluble dans l'eau. *Le sel ammoniacal* est facilement soluble dans l'eau et forme des cristaux rayonnés. Une solution très-étendue ne donne pas de précipité avec l'eau de baryte, ce qui a lieu pour une plus grande concentration; l'acide phtalique n'est pas précipité dans ce cas. La solution du sel de baryte ne se trouble pas à l'ébullition; abandonnée à elle-même, elle fournit des aiguilles cristallines courtes et grosses. Le chlorure de baryum, ajouté au sel ammoniacal, précipite le sel de baryte neutre

$$Ba^{3}2(C^{9}H^{3}O^{6}) + 5H^{2}O,$$

sous forme d'aiguilles microscopiques.

L'acétate de plomb donne, avec l'acide, un précipité floconneux peu soluble dans un excès d'acide acétique. Le nitrate d'argent en excès détermine un précipité floconneux soluble à chaud; pendant le refroidissement, il se dépose sous forme de grains cristallins. Le sel d'argent, chauffé rapidement, détone. L'hémimellate d'ammoniaque n'est pas précipité par le chlorure de calcium; il est précipité par le sulfate de cuivre.

L'équation suivante rend compte de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide hydroïsopyromellique.

$$\underset{\text{Acide hydroïsopyr-omellique.}}{C^{10}H^{10}O^{8}} + 2SO^{4}H^{2} - O^{4}H^{2} - 4H^{2}O - 2SO^{2} \begin{cases} = C^{10}H^{6}O^{8} \text{ acide isopyromellique.} \\ = C^{9}H^{6}O^{6} + CO^{2} \text{ acide hémimellique.} \\ = C^{8}H^{6}O^{4} + 2CO^{2} \text{ acide phtalique.} \\ = C^{8}H^{6}O^{4} + 2CO^{2} \text{ acide isophtalique.} \\ = C^{7}H^{6}O^{2} + 3CO^{2} \text{ acide benzoïque.} \end{cases}$$

Acide pyromellique $C^{10}H^{6}O^{8}$. L'équation qui représente la décomposition que la chaleur fait subir à l'acide mellique doit être :

$$\underset{\text{Acide mellique}}{C^{12}H^{6}O^{12}} = 2CO^{2} + 2H^{2}O + \underset{\text{Anhydride pyromellique.}}{C^{10}H^{2}O^{6}}$$

On obtient le *chlorure pyromellique* $C^{6}H^{2}(COCl)^{4}$ en chauffant l'acide avec un excès de perchlorure de phosphore jusqu'à dissolution du tout; à l'état pur, il est cristallin, tendre, et devient dur et fragile après quelque temps; il est volatil au-dessus de 180°, facilement soluble dans l'éther; bouilli avec de l'eau, il se transforme peu à peu en acide.

L'éther pyromellique obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur le pyromellate d'argent à 100°, cristallise de l'alcool en belles aiguilles courtes et plates, insolubles dans l'eau, fusibles à 53° et se sublimant en aiguilles à une température supérieure.

Lorsqu'on distille rapidement l'acide pyromellique, il fournit une huile se prenant rapidement en gros cristaux. C'est l'*anhydride pyromellique*. En chauffant doucement, il se sublime en aiguilles. Il se

dissout dans l'eau bouillante en se transformant en acide pyromellique. Il fond à 286°.

L'*acide hydropyromellique* $C^{10}H^{10}O^8$ se produit par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide pyromellique; il est isomérique avec l'acide hydroïsopyromellique; on procède comme il a été dit pour l'acide mellique. Cet acide est sirupeux, incolore, se concrétant peu à peu en une masse cristalline hygroscopique, non déliquescente, très-soluble dans l'eau; lorsqu'on le chauffe, il fond en un liquide incolore et se boursoufle; à une température plus élevée, il se dégage des gaz et il se volatilise une huile incolore qui cristallise et fond facilement; il reste une masse jaune peu soluble dans l'eau et se charbonnant, si l'on continue à chauffer.

L'acide hydropyromellique n'est pas précipité à froid par l'*acétate de baryte*; à chaud, il se précipite une poudre floconneuse qui disparaît rapidement à froid. L'*eau de baryte* donne un précipité amorphe qui, à chaud, se contracte un peu. L'*acétate de manganèse*, même en solution concentrée, ne précipite pas à froid; à l'ébullition, il se forme un dépôt floconneux qui, pendant le refroidissement, disparaît immédiatement.

L'acide hydropyromellique se comporte en général comme l'acide hydromellique, sauf que ses sels sont un peu plus solubles.

Action de l'acide sulfurique sur l'acide hydropyromellique. Cette réaction est analogue à d'autres qui ont été décrites plus haut; il se forme un corps insoluble dans l'éther, qui est de l'anhydride pyromellique, et un acide soluble dans le même véhicule, qui est de l'*acide trimellique* $C^9H^6O^6$, isomérique avec les acides trimésique et hémimellique. En outre, il se produit de l'acide isophtalique.

L'acide trimellique, qui est assez soluble dans l'eau et dans l'éther cristallise en mamelons indistincts, fusibles à 216°. A une température supérieure, il distille sous forme de gouttes huileuses qui se concrètent en petits mamelons formés d'aiguilles concentriques.

Le *trimellate d'ammoniaque* est soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles concentriques. Le *sel de baryte* $Ba^{32}(C^9H^3O^6) + 3H^2O$ est peu soluble dans l'eau; le chlorure et l'acétate de baryum ne précipitent pas la solution de l'acide; mais si l'on ajoute du chlorure de baryum à une solution du sel ammoniacal moyennement étendu, il se sépare au bout de quelque temps des mamelons de trimellate de baryte; quand on chauffe, on voit le dépôt augmenter.

Avec l'*acétate de plomb*, l'acide trimellique donne un précipité floconneux presque insoluble dans un excès d'acide acétique. L'azotate d'argent en excès précipite en présence d'un peu d'ammoniaque; le

sel d'argent se dépose complétement sous forme de grains solubles à chaud et reparaissant pendant le refroidissement.

L'équation suivante exprime l'action que l'acide sulfurique exerce sur l'acide hydropyromellique :

$$C^{10}H^{10}O^8 + 2SO^4H^2 - 4H^2O - 2SO^2 = \begin{cases} C^{10}H^6O^8 \text{ acide pyromellique.} \\ C^9H^6O^6 + CO^2 \text{ acide trimellique.} \\ C^8H^6O^4 + {}^2CO^2 \text{ acide isophtalique.} \end{cases}$$

Acide isohydromellique $C^{12}H^{12}O^{12}$. Il a déjà été dit plus haut dans quelles circonstances se forme cet acide. Il est facilement soluble dans l'eau, cristallise en prismes quadrangulaires anhydres, durs et volumineux, d'une saveur acide faible. Il est très-stable, il n'est pas altéré à 300° par l'acide chlorhydrique fumant ; à 350°, il est détruit en partie seulement. Il n'est pas décomposé lorsqu'on le chauffe pendant quelque temps avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant. Le permanganate de potasse ne détruit l'acide que lentement; le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique agit énergiquement; à 190° déjà, il se produit les acides carbonique et acétique et un acide qui ressemble à l'acide trimésique.

Le *sel ammoniacal* forme une masse cristallisée ressemblant à de la wawellite. L'*acétate de baryte* donne avec l'acide un précipité floconneux soluble dans peu d'acide acétique ; la solution se trouble à chaud. L'*acétate de manganèse* ne précipite pas à froid, il donne à chaud un précipité qui disparaît pendant le refroidissement. L'*acétate de plomb* donne un précipité floconneux presque insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'acide acétique dilué chaud. Le sel d'argent est un précipité blanc grenu, facilement soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque, ne noircissant pas à l'ébullition.

L'*isohydromellate de méthyle* cristallise en aiguilles insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool, fusibles à 125°.

Action de l'acide sulfurique sur l'acide isohydromellique. Il se forme dans ce cas comme dans celui de l'acide hydromellique des acides isopyromellique et trimésique.

Action du brome sur l'acide hydromellique. Il n'y a pas de réaction à froid; à 100°, une réaction est lente; à 180°, plus rapide; il se forme alors des mélanges d'hydroacides, renfermant moins de carboxyle que l'acide hydromellique, et des dérivés bromés de ceux-ci.

Sur les acides mésohydromellique et tétrahydrophtalique, par M. A. BAEYER (1).

Il se produit un isomère de l'acide hydromellique lorsqu'on fait bouil-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1870, p. 61.

lir ce dernier avec de l'acide sulfurique concentré; l'auteur le nomme *acide mésohydromellique*. Il est peu soluble dans l'eau à froid, facilement à chaud, et cristallise d'une solution chaude en aiguilles volumineuses. Il est sexbasique comme ses isomères les acides hydromellique et isohydromellique, mais s'en distingue par l'action de la chaleur. A 130°, il perd $2H^2O$ en donnant l'anhydride $C^{12}H^8O^{10}$; à 210°, il fond en perdant de l'eau et en dégageant du gaz; il distille en même temps un liquide incolore qui se concrète en une masse ayant l'apparence d'un vernis et qui est probablement l'anhydride d'un hydro-acide volatil. On se rappelle que l'acide hydromellique se charbonne par l'action de la chaleur.

Lorsqu'on chauffe l'acide hydropyromellique, il se dégage beaucoup d'acide carbonique et il distille une huile qui, pendant le refroidissement, cristallise en grandes feuilles incolores. Ce corps est l'anhydride tétrahydrophtalique $C^8H^8O^3$; chauffé avec de l'eau, il se transforme en *acide tétrahydrophtalique* $C^8H^{10}O^4$, fusible à 95° et se décomposant à cette même température en anhydride. Ce dernier fond à 60° et se volatilise sans altération à une température plus élevée.

L'acide tétrahydrophtalique est le premier acide hydrobenzolpolycarboné volatil sans décomposition, et se distingue de l'acide hydrophtalique, qui se décompose très-facilement par la chaleur. Il ressemble, au contraire, beaucoup à l'acide benzoléique, qu'il rappelle aussi par son odeur.

Sur la ratanhine et sur ses combinaisons, par **M. Fr. GINTL** (1).

Dans un précédent mémoire (2), l'auteur a montré que le principe décrit par Peckolt sur le nom d'angéline, et qui est contenu dans la résine de *Ferreira spectabilis*, est identique avec la ratanhine de Ruge. Les recherches qui suivent ont été faites avec la ratanhine provenant de cette résine.

Combinaisons avec les bases. La ratanhine se dissout facilement dans l'ammoniaque, mais elle s'en sépare de nouveau à l'état de liberté. La potasse et la soude la dissolvent également; par l'évaporation dans le vide, on obtient des combinaisons alcalines à l'état de masses déliquescentes, en partie solubles dans l'alcool. L'acide carbonique décompose ces combinaisons, mais la ratanhine n'est mise complétement en liberté que lorsque tout l'alcali est transformé en bicarbonate.

(1) *Sitzungsberichte der Akademie zu Wien*, t. LX (Octobre 1869). — *Journal für praktische Chemie*, t. CVIII, p. 416 (1669), n° 23.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 327.

Ces combinaisons renferment $C^{10}H^{11}K^2AzO^3$ et $C^{10}H^{11}Na^2AzO^3$, l'auteur n'a pas pu en obtenir avec moins d'alcali. La combinaison barytique $C^{10}H^{11}BaAzO^3 + 2H^2O$ obtenue par dissolution dans l'eau de baryte et évaporation de la solution froide dans le vide, forme une masse gommeuse jaune, très-soluble dans l'eau, décomposable par l'alcool et attirant l'acide carbonique en se décomposant. Les combinaisons strontique $C^{10}H^{11}S^2AzO^3 + 2H^2O$ et calcique $C^{10}H^{11}CaAzO^3 +$ (aqr) présentent les mêmes caractères. La ratanhine, mise en ébulition avec de la magnésie, se dissout également; une partie se dépose à l'état de liberté par le refroidissement, et la solution donne par l'évaporation une masse amorphe qui renferme $C^{10}H^{11}MgAzO^3$.

La *combinaison argentique* $C^{10}H^{11}Ag^2AzO^3$ forme un précipité pulvérulent blanc, formé de lamelles cristallines microscopiques, lorsqu'on ajoute une solution ammoniacale saturée de ratanhine à de l'azotate d'argent. Elle est en partie soluble dans l'eau bouillante, et la partie non dissoute se décompose. Cette combinaison se distingue de la tyrosine argentique $C^9H^9Ag^2AzO^3 + H^2O$ en ce qu'elle est anhydre. Si à la liqueur légèrement alcaline, séparée du précipité précédent, on continue à ajouter de la ratanhine ammoniacale, on obtient un autre précipité plus léger et un peu plus soluble dans l'eau que le premier, et dont la composition se rapproche de la formule $C^{10}H^{12}AgAzO^3$; néanmoins, comme ce précipité ne paraissait pas homogène sous le microscope, l'auteur admet que ce peut être un mélange.

Combinaisons avec les acides. La ratanhine se combine aux acides minéraux, mais elle se dissout dans les acides organiques sans fournir de combinaisons; elle s'en sépare à l'état de liberté, mélangée d'acide libre, par l'évaporation de la solution.

Azotate de ratanhine. L'auteur n'a pas pu isoler cette combinaison, mais de la quantité de ratanhine dissoute à froid dans l'acide azotique, on peut conclure que ce sel renferme $C^{10}H^{13}AzO^3 + AzHO^3$. Lorsqu'on concentre cette solution, elle se décompose. L'acide azotique concentré attaque la ratanhine, et la solution donne avec l'ammoniaque un précipité résineux brun, soluble dans l'ammoniaque et dans l'alcool. C'est peut-être un dérivé nitré. Ruge indique comme caractère de la ratanhine de donner avec une petite quantité d'acide azotique bouillant une coloration rose qui devient bleue, puis finalement verte; pour réussir, il faut employer de l'acide chargé de vapeurs nitreuses ou additionné d'un peu d'azotite de potasse.

Chlorhydrate. Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à une solution chlorhydrique de ratanhine, il se forme un dépôt cristal-

lin blanc de chlorhydrate de ratanhine; on obtient ce même sel par l'évaporation de la solution; l'auteur en a pu obtenir des prismes monocliniques assez volumineux. Ce sel se dissout dans un peu d'eau, mais l'addition d'une plus grande quantité d'eau sépare l'acide de la ratanhine. L'alcool et l'éther provoquent cette décomposition encore plus facilement. Ce sel renferme $C^{10}H^{13}AzO^3,HCl$. Lorsqu'on laisse évaporer lentement la solution en présence d'un excès de chlorure de platine, on obtient de petits cristaux jaune-rouge, solubles dans l'eau, l'alcool et même un peu dans l'éther, et qui renferment

$$(C^{10}H^{13}AzO^3.HCl)^2 + PtCl^4.$$

Sulfate $C^{10}H^{13}AzO^3.SO^4H^2$. Il forme des cristaux incolores rhomboïdaux, lorsqu'on concentre la solution de ratanhine dans l'acide sulfurique étendu. Une grande quantité d'eau décompose ce sel; il en est de même de l'alcool. On obtient le même sel à l'état d'une bouillie cristalline lorsqu'on traite la ratanhine par l'acide sulfurique concentré. L'auteur n'a pas obtenu d'autre sulfate que ce sel acide.

Phosphate $C^{10}H^{13}AzO^3PO^4H^3$. Petits prismes rhomboïdaux se formant à la longue dans le résidu sirupeux obtenu en évaporant une solution phosphorique de ratanhine. L'eau et l'alcool décomposent ce sel.

Sur quelques substances extraites du fruit du juglans regia par M. PHIPSON (1).

Dans l'enveloppe verte de la noix (*brou de noix*) se trouve un corps jaune cristallisant en octaèdres, un peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et dans la benzine, et si peu stable qu'en peu d'heures il est changé en un corps acide noir qui produit avec les alcalis des sels solubles, d'un pourpre magnifique, et avec l'oxyde de plomb un sel insoluble qui a pour formule $PbO,C^6H^6O^7$ après dessiccation à 120°. L'auteur donne au corps instable le nom de *régianine*, et à l'acide celui d'acide *régianique*.

Dans l'épisperme de la noix existe un tannin, la *nucitannine*. Celle-ci se dédouble sous l'influence des acides minéraux en glucose, en acide ellagique et en un corps nouveau, rouge, insoluble, qui est un acide bibasique nommé par M. Phipson *acide rhotique*, $C^{28}H^{12}O^{14}$.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1372.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur quelques propriétés du fer déposé par voie électrolytique, par M. B. LENZ (1).

Le fer qui se dépose par l'électrolyse d'une solution de sulfate ferreux mélangé de sulfate de magnésie est d'un gris clair, d'un grain fin et d'une dureté considérable, exprimée par le nombre 5,5; il est, en outre, très-cassant. Pour que le fer possède ces propriétés, il faut que la solution d'où il se dépose soit toujours neutre, ce qui s'obtient facilement par l'emploi du carbonate de magnésie. Si le fer se dépose sur une plaque de cuivre, celle-ci se recourbe en présentant la face concave à l'électrode positive; ou, si la plaque est trop épaisse, la lame de fer déposée contracte cette courbure lorsqu'on la détache.

Le fer déposé en premier lieu sur une surface polie forme une couche très-homogène, d'un aspect velouté; mais quand il acquiert une certaine épaisseur, il est parsemé de bulles de gaz.

Les propriétés du fer électrolytique se modifient profondément lorsqu'on le chauffe au rouge; sa dureté s'abaisse à 4,5 et il acquiert une grande tenacité, car on peut le recourber plusieurs fois en sens inverse sans qu'il se brise. Si la calcination a lieu dans le vide ou en l'absence d'oxygène, la couleur devient celle du platine martelé. Le fer calciné s'oxyde promptement à l'air ou dans l'eau bouillie; celle-ci est décomposée, mais l'hydrogène, au lieu de se dégager, est occlus par le fer. Les propriétés électromotrices du fer déposé changent aussi par la calcination; le fer chauffé se rapproche beaucoup plus du cuivre. En effet, un couple fer (chauffé) et zinc placé dans de la potasse a produit la même déviation (+114°) du galvanomètre qu'un couple cuivre et zinc, tandis qu'un couple de zinc et de fer chauffé a produit une déviation plus faible (+ 91); un couple formé de fer chauffé et de fer non chauffé a produit dans les mêmes circonstances une déviation de — 6.

Ces modifications rappellent celles qu'éprouve le palladium imprégné d'hydrogène lorsqu'on le calcine. Pensant que la cause en était la même, l'auteur a chauffé le fer déposé par électrolyse dans un tube de porcelaine en communication avec l'appareil de Sprengel, et a soumis à l'analyse les gaz qui se dégageaient. Le détail de ces expériences se trouve consigné dans le mémoire original. Ces gaz renfer-

(1) *Bulletin de l'Acad. de St-Pétersbourg*, t. XIV, p. 337. — *Journal für praktische Chemie*, t. CVIII, p. 438 (1869), n° 23.

ment plus de la moitié de leur volume d'hydrogène, dont l'origine se comprend aisément : environ 12 °/₀ d'acide carbonique résultant de la neutralisation de l'électrolyte par du carbonate de magnésie; environ 15 °/₀ d'azote dont l'origine se comprend plus difficilement; 15 °/₀ d'oxyde de carbone et 3 °/₀ de vapeur d'eau; celle-ci se dégage surtout dans la dernière période de l'opération (la première ayant lieu vers 600°, la seconde au rouge vif), elle n'existait donc pas à cet état dans le fer et doit résulter d'une réduction d'acide carbonique par le fer, puis de la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène. Mais cette réduction ne suffit pas pour rendre compte de la grande quantité d'oxyde de carbone; il faut donc admettre que la majeure partie de ce gaz est directement contenu dans le fer déposé. La proportion d'hydrogène paraît être assez constante, mais celle des autres éléments varie dans des limites assez étendues; il est probable que l'intensité du courant n'est pas sans influence sur la proportion de ces gaz.

Mais si la nature des gaz dégagés reste sensiblement la même, il n'en est pas ainsi de la quantité totale de gaz, qui varie considérablement avec l'épaisseur du dépôt de fer. Pour faire des expériences comparatives, on a déposé une couche de fer sur une plaque de cuivre argenté, puis on a recouvert la moitié de la surface de ce dépôt d'un vernis et on a continué le dépôt du fer, qui ne s'est fait alors que sur l'autre moitié. On a ensuite de nouveau partagé cette partie en deux, dont l'une a été vernie et l'autre de nouveau soumise à l'action du bain électrisé. On a eu ainsi trois couches successives de fer, d'épaisseurs croissantes; la première avait $0^{mm},020$ d'épaisseur, la seconde $0^{mm},048$, la troisième $0^{mm},090$; les trois couches séparées l'une de l'autre et débarrassées du vernis qui recouvrait deux d'entre elles, ont été chauffées dans le vide de l'appareil de Sprengel. La première a fourni 185,4 fois son volume de gaz, la seconde 96,4 fois et la troisième 64,3. On voit donc que la quantité de gaz absorbée diminue avec l'épaisseur de la couche.

Un échantillon de fer déposé, qui avait été privé de gaz par la calcination dans le vide, fut conservé pendant 4 jours sous l'eau. Après ce temps, il fut retiré, débarrassé autant que possible de la rouille qui le recouvrait, séché et calciné dans le vide; il a fourni 3,8 volumes de gaz renfermant 84 °/₀ d'hydrogène. Le fer a donc décomposé l'eau en absorbant l'hydrogène produit.

Le cuivre déposé par voie électrolytique fournit également des gaz lorsqu'on le calcine dans le vide; ces gaz renferment 77 °/₀ d'hydrogène, et leur volume total est 4,4 fois celui du cuivre.

Sur l'analyse et l'application de la gaize, par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et J. DESNOYERS (1).

La gaize ou *pierre morte* est une roche qui se trouve à la base de la formation crétacée; elle recouvre les argiles du gault du département des Ardennes; son étendue est considérable. C'est une pierre très-tendre, légère, d'une nuance grisâtre. Son analyse a déjà été faite par M. Sauvage, qui a reconnu qu'elle était principalement formée de silice gélatineuse.

Les échantillons de gaize examinés par les auteurs ont été recueillis sur les divers points du tracé du chemin de fer entre Sainte-Ménehould et Clermont-en-Argonne. La roche est facile à couper au couteau; elle se dissout en grande partie dans la potasse. La composition varie d'une localité à l'autre. Voici quelques-unes des analyses des auteurs, qui viennent confirmer celle de M. Sauvage :

Eau hygrométrique	4,1	3,4	3,5	2,7	3,4
Eau combinée	4,3	3,2	8,0	2,3	23,5
Silice soluble	39,6	43,7	29,2	47,0	30,0
Silice insoluble	39,3	40,8	40,6	40,3	24,7
Alumine	7,7	3,8	7,0	3,7	3,2
Sesquioxyde de fer	3,9	2,9	4,4	2,7	2,5
Chaux	1,7	0,9	4,5	0,5	9,5
Magnésie	9,4	0,0	0,5	traces	1,6
	100,0	98,7	97,7	99,2	100,4

Quelques-uns de ces échantillons consistent en silice presque pure. Or les emplois de la silice sont aujourd'hui très-nombreux. On s'en sert pour la verrerie, la fabrication du silicate de soude, de briques fort estimées.

La gaize se travaille très-facilement, et comme elle durcit beaucoup par la calcination, elle peut servir avantageusement à la fabrication de briques réfractaires. Un creuset, pris dans une masse de gaize et travaillé au tour, a supporté la température de fusion du fer sans se fendre ni se déformer et sans donner de traces bien apparentes de fusion.

La densité de la gaize brute est 1,48 après calcination; au rouge vif, elle est 1,44; le retrait cubique est égal à 0,022 du volume; le retrait linéaire, trois fois plus petit, est donc négligeable.

Il est bien évident qu'il faudra choisir de préférence les portions de roche qui contiennent le moins de fer et de chaux, lorsqu'on voudra l'utiliser pour des pièces de four, des creusets, etc.

(1) *Comptes rendus*, t. LXX, p. 581.

Fabrication de blanc de plomb, par M. W. R. LAKE (1).

De la galène broyée et grillée est mélangée avec son poids de charbon, ou mieux d'anthracite pulvérisée, et calcinée dans un four de réduction et d'oxydation; il se produit d'abondantes fumées blanches qui sont conduites dans une série de chambres de condensation ou dans des sacs, comme pour recueillir le noir de fumée et le blanc de zinc.

Même sujet, par MM. J.-G. DALE et E. MILNER (2).

Cette méthode de fabrication du blanc de plomb repose sur l'action des bicarbonates alcalins sur la litharge, l'hydrate de plomb ou les sels de plomb basiques et insolubles. Les auteurs proposent de mélanger ces composés de plomb avec leur équivalent de bicarbonate de soude et d'y ajouter assez d'eau pour former une bouillie épaisse. On passe ce mélange à la meule jusqu'à ce que tout le plomb soit transformé en carbonate, en ayant soin d'ajouter de l'eau de temps à autre pour conserver la même consistance au mélange. On lave alors bien le produit; on filtre et on retransforme le carbonate de soude contenu dans les eaux en bicarbonate, qu'on fait servir à une nouvelle opération.

Conservation de la nitroglycérine, par M. J. HORSLEY (3).

L'auteur mélange la nitroglycérine avec de l'alun ou du sulfate de magnésie; le sel non desséché est pulvérisé assez fin pour passer à travers un tamis de 90 à 120 mailles au pouce. La meilleure proportion à observer est de 5 à 6 parties de nitroglycérine pour 16 parties d'alun pulvérisé.

Action de l'ozone sur les corps explosifs, par M. JOUGLET (4).

D'après les expériences exécutées par l'auteur, la nitroglycérine ferait explosion dans un vase contenant de l'ozone; il en serait de même pour la dynamite, l'iodure d'azote, le chlorure d'azote et quelques autres composés analogues. Les poudres au picrate de potasse se décomposeraient lentement dans les mêmes conditions; enfin la poudre ordinaire s'altérerait notablement au bout de six semaines.

(1) Brevets anglais, 1869, n° 2102.
(2) Brevets anglais, 1869, n° 2443.
(3) Brevets anglais, 1869, n° 886.
(4) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 539.

Essai des savons, par M. F. SCHULZE (1).

Le procédé de l'auteur est l'inverse de la méthode hydrotimétrique de Clark par l'essai des eaux calcaires. On dissout 5 gr. de savon dans de l'eau bouillante et l'on amène la solution à un volume déterminé : 100cc pour les savons mous, 200cc pour les savons durs. On introduit cette solution dans une burette graduée et on la verse peu à peu dans 20cc d'eau additionnés de 3cc d'une solution calcique renfermant 1 gr. 6 de chaux par litre et d'un peu de soude caustique. On arrête l'addition du savon lorsque, par l'agitation, l'eau produit une mousse persistant pendant 5 minutes. Le savon sera d'autant meilleur qu'il en aura fallu ajouter moins pour produire cet effet, et l'on aura sa valeur par comparaison avec un savon type.

Sur la densité des solutions de glycérine, par M. H. SCHWEICKERT (2).

Le tableau suivant indique la densité des mélanges d'eau et de glycérine. (La température n'est pas indiquée.)

Densité.	Eau.	Densité.	Eau.	Densité.	Eau.
1.267	0	1.209	18	1.156	36
1.260	2	1.203	20	1.150	38
1.254	4	1.197	22	1.145	40
1.247	6	1.191	24	1.139	42
1.240	8	1.185	26	1.134	44
1.234	10	1.179	28	1.128	46
1.228	12	1.173	30	1.123	48
1.221	14	1.167	32	1.117	50
1.215	16	1.161	34		

Fabrication de l'alizarine artificielle, par MM. H. CARO, C. GRÆBE et C. LIEBERMANN (3).

Les auteurs ont remplacé le composé chloré ou bromé qu'ils employaient primitivement (4) par l'acide sulfoconjugué de l'anthraquinone.

Deux méthodes permettent d'obtenir cet acide :

1° On chauffe à 260° environ un mélange de : 1 partie d'anthraquinone et 3 d'acide sulfurique de 1,848 de densité, jusqu'à disparition complète de l'anthraquinone, ce qui a lieu quand le produit se dissout dans l'eau sans résidu. On transforme ensuite l'acide en sel de chaux

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 511.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 512 (1869).

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 359 (1870). — Brevets anglais, 25 juin 1869.

(4) Græbe et Liebermann. *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 516 (1869).

pour séparer l'acide sulfurique en excès, puis en sel de potasse, à l'aide du carbonate de potasse.

2° On peut partir de l'anthracène et oxyder ensuite. Dans ce but, on chauffe 1 partie d'anthracène avec 4 d'acide sulfurique de 1,848 de densité pendant quelques heures à 100°, puis pendant une heure à 150°. Après refroidissement, on étend la masse de 3 fois son poids d'eau, l'on ajoute 2 ou 3 parties de peroxyde de manganèse par partie d'anthracène et l'on fait bouillir. On fait l'anthraquinosulfite de potasse comme précédemment.

Ce sel est alors chauffé pendant une heure de 180 à 260° avec 2 à 3 fois son poids de potasse qu'on dissout dans un peu d'eau. On ajoute ensuite de l'eau et on met l'alizarine en liberté par un acide.

Alizarine artificielle, par **M. W. H. PERKIN** (1).

L'auteur utilise la matière colorante qu'il obtient en chauffant avec de la soude ou de la potasse le produit soluble à l'eau qui se forme en traitant à chaud l'oxanthracène par l'acide sulfurique.

Production du fer ou de l'acier, par **M. G. F. ANSELL** (2).

Suivant qu'on fait agir sur du fer brut en fusion du sulfate acide de potasse ou de soude, on obtient de l'acier ou du fer doux.

Recherche de la matière colorante de la garance, par **M. W. STEIN** (3).

Si l'on fait bouillir quelques instants une étoffe teinte ou imprimée avec de la garance, avec une solution concentrée de sulfate d'alumine on obtient une liqueur rouge par transparence et qui donne une fluorescence vert d'or. C'est à la purpurine qu'est due cette fluorescence. L'alizarine ne produit pas cet effet, du moins pas d'une manière suffisante pour être observé à l'œil nu.

Blanchiment à l'aide du permanganate de potasse ou de soude, par **M. Anton PUBETZ** (4).

Les pièces à blanchir, d'origine animale ou végétale, sont plongées dans un bain de permanganate. On enlève ensuite l'oxyde de manganèse déposé par l'acide sulfureux. Ce procédé est identique à celui de MM. Maréchal et Tessié du Mothay (5).

(1) Brevet anglais, n° 1948 (1869).
(2) Brevet anglais, n° 2381.
(3) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCVI, p. 71.
(4) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCV, p. 554.
(5) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 430.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOME TREIZIÈME, NOUV. SÉRIE, 1er SEMESTRE 1870)

A

AGUIAR (A. de). Diamines dérivées des dinitronaphtalines α et β, 462.

ALSBERG (J.) et HUEBNER. *Voy.* HUEBNER.

AMATO (D.) et E. PATERNO. *Voy.* PATERNO.

ANDERSON (Th.). Distillation des matières animales, 468.

ANSELL (J. F.). Production du fer ou de l'acier, 556.

ARMSTRONG (H. E.). Réactions de l'anhydride sulfurique, 497.

ASCHER. Transformation de l'acide angélique en acide valérique, 436.

B

BAEHR-PREDARI. Acide chloroxyphénylsulfureux, 440.

BAEYER (A.). Sur l'indol, 459. — Formation des composés nitrosés, 515. — Acide mellique, 540. — Acides mésohydromellique et tétrahydrophtalique, 547.

BAEYER (A.) et A. EMMERLING. Synthèse de l'indol, 457.

BALLO. Emploi de la naphtaline pour la production des matières colorantes, 381.

BALTZER (A.) et P. MERZ. Sur la dicyanaphtaline, 363.

BARFOED (C. T.). Séparation de l'acide malique des autres acides, 51. — Formiates de plomb, 513.

BARTH (L.). Action de la potasse sur le crésylsulfite de potassium, 358.

BASSETT (H.). Sesquichlorure de carbone, 142.

BAUDRIMONT. Pierres précieuses artificielles, 477.

BAUER (A.) et E. VERSON. Transformation du diamylène en essence de térébenthine, 239.

BAUMHAUER (H.). Action de l'acide chlorhydrique sur la nitrobenzine, 527.

BÉCHAMP (A.). Fermentation de l'alcool par les mycrozymas du foie, 59. — Fermentation acétique de l'alcool méthylique, 91. — Fermentation de la glycérine, 238. — Cause qui fait vieillir les vins, 378.

BEILSTEIN (F.) et A. KUHLBERG. Nitrotoluènes et toluidines isomériques, 262. — Nitréthylbenzines et xylidines isomériques, 264. — Acides dichloro- et trichlorobenzoïques et dérivés, 264. — Dérivés benziques du toluène, 266. — Ethylphénol, 267.

BERLIN (É.). Amines de l'alcool benzylique chloré, 67.

BERTHELOT. Action de l'oxychlorure de carbone sur les hydrocarbures, 9, 481. — Oxychlorure de carbone, 14. — Analyse des mélanges gazeux renfermant de l'oxychlorure de carbone, 15. — Action de la potasse sur les dérivés sulfuriques des hydrocarbures, 19. — Synthèse de l'acide acétique par l'acétylène, 23. — Equilibres chimiques entre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, 99. — Action de l'étincelle électrique sur les mélanges gazeux, 107. — Oxydation de l'acétylène et de l'allylène, 193. — Lois de partage d'un corps entre deux dissolvants, 307. — Préparation de l'azote pur, 314. — Réaction du phénol sur l'ammoniaque, 314. — Distillation des liquides surchauffés, 315. — Trichlorhydrine et ses isomères, 385, 393. — Tribromhydrines, 390. — Réaction entre l'oxychlorure de carbone et la benzine, 391.

BERTHELOT et JUNGFLEISCH. Chlorures d'acétylène, 16. — Lois de partage d'un corps entre deux dissolvants, 303.

BERTHELOT et LOUGUININE. Recherches thermochimiques, 292.

BERTHELOT et RICHARD. Spectres des corps composés, 109.

BERTHELOT et L. DE SAINT-MARTIN. État des sels dans les dissolutions, 311.

BERTIN et DEMANCE. *Voy.* DEMANCE.

BETTENDORFF (A.). Nouveau réactif de l'arsenic, 42.

Bieber (P.) et R. Fittig. Sur l'orthoxylène, 268.
Bieler (L.). Chromate de zinc ammoniacal, 133.
Birnbaum (C.). Action de l'iode sur l'acétate d'argent, 53. — Action de l'acide sulfureux sur le chlorure platinique, 139.
Bizio (Giov.). Décomposition de l'acide oxalique, 429.
Blomstrand (C W.). Combinaisons conjuguées, 144.
Bobierre (A.). Fabrication des phosphates assimilables, 91.
Boettger. Procédé pour donner un enduit noir au zinc, 90. — Réactif des alcalis, 90. — Fixage du bronze sur le bois, etc., 189. — Préparation du peroxyde d'argent, 508.
Bolley. Soie de Jama-May, 379. — Alizarine artificielle, 382.
Bolley et Hummel. Brun de phénol, 192.
Borgmann (E.). Toluquinone, 356.
Borodine (A.). Produits de condensation des aldéhydes, 238.
Bouchardat. Synthèse de la guanidine, 340.
Bourgoin (Edme). Électrolyse de l'acide oxalique, 119. — Electrolyse de l'acide azotique, 292, 484.
Brandau (Maurice). Acide chloreux, 126. — Préparation du chlorate de baryum, 128.
Broenner (R.). Sur le diphényle, 241.
Bruce-Warren. Huiles grasses dans les plantes à caoutchouc, 190.
Brüggen (N. von der). Synthèse de l'acide lactique anhydre, 58.
Brunner (L.). Décomposition de la di- et de la tribenzylamine, 65.
Buchanan (J.) et C. Glaser. Synthèse de l'acide hydroparacoumarique, 77.
Budd (J. Palmer). Moyen d'enlever le silicium au fer, 87.
Buff (H. L.). Action du chlorure mercurique sur la sulfocarbanilide, 246.
Bunge (N.). Action du bioxyde d'azote sur le terpène, 272. — Action des halogènes sur les dérivés métalliques renfermant du carbone, 520.
Bunte (J.). Transformation de l'urée en acide carbamique, 237.
Buescher (E.). Borate de zinc ammoniacal, 133.

C

Cahours (A.) et F. Jolyet. *Voy.* Jolyet.
Calvert (F.-C.). Prép. de l'azote, 230.
Campani (G.). Action de l'argent sur les sels de mercure, 290. — Sur l'asparagine, 368.
Caro, Graebe et Liebermann. Alizarine artificielle, 555.
Carstanjen. Action de l'oxychlorure de chrome sur les hydrocarbures, 450.
Caventou (E.) et Éd. Willm. *Voy.* Willm.
Champion et Pellet. Préparation de l'acide bromhydrique, 197.
Chandler (W.-H.). Purification du zinc contenant du fer, 86.
Chapman (Th.) et R. Schenk. *Voy.* Schenk.
Chevrier. Faits propres à servir à l'histoire du soufre, 130.
Clarke (Frank Wigglesworth). (Par erreur Francke.) Volumes atomiques, 222. — Séparation de l'étain, etc., 508.
Claus (Ad.). Décomposition de la bromodichlorhydrine par la baryte, 432.
Claus (Ad.) et S. Koch. Corps sulfazotés, 414.
Clermont (P. de). Glycol et chlorhydrine octyliques, 404.
Clermont (P. de) et Fontaine. Action de l'oxychlorure de carbone sur l'hydrure d'octyle, 494.
Cossa. Carbonates rhomboëdriques, 422.
Cranston (G.) et J. Dewar. *Voy.* Dewar.
Cranston (G.) et W. Dittmar. Action de l'éthylate sodium sur l'éther oxalique, 431.
Credner (B.). Action de l'aldéhyde salicylique sur l'acétamide, 453. — Acide sulfofumarique, 522.
Crump (C.). Réaction du phénol, 92.
Cunze (D.) et Reichardt. Action du noir animal sur les mélanges salins, 383.
Czumpelik (Ed.). Cuminamine, 80.

D

Dale (J.-G.) et E. Milner. Blanc de plomb, 554.
Darmstaedter et Henninger. *Voy.* Henninger.
Debray. Solubilité du chlorure d'argent dans les sels de mercure, 290.
Dehérain (P.-P.). Migration des principes immédiats, 2. — Influence des rayons lumineux sur la décomposition de l'acide carbonique et l'évaporation de l'eau par les feuilles, 378.
Dehn (Fr.). Sulfines, 343.
Demance et Bertin. Conservation des carènes de navires, 90.

DEMARQUAY. Action physiologique du chloral, 372.
DESNOYERS (J.) ET H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Voy.* DEVILLE.
DEVILLE (H. SAINTE-CLAIRE) ET J. DESNOYERS. Analyse et application de la gaize, 553
DEWAR (James) ET G. CRANSTON. Réactions de l'acide chlorosulfurique, 131.
DITTE (Alf.). Propriétés de l'acide iodique, 318.
DITTMAR (W.). Dissociation de l'acide sulfurique liquide, 416.
DITTMAR (W.) ET G. CRANSTON. *Voy.* CRANSTON.
DORN (J.). Thionessal, sulfure de tolallyle et lépidène, 261.
DOSSIOS (L.) ET W. WEITH. Solubilité de l'iode, 129.
DREHER (E.). Mercure-phényle (observations sur la note de M. Otto), 446.
DREHER (E.) ET R. OTTO. Relations du mercure-phényle avec la série aromatique, 441. — Mercure-dicrésyle, 446.
DUBRUNFAUT. Sucre interverti, 349. — Séparation du lévulose et du sucre interverti, 350. — Essai d'analyse spectrale, 412.
DUMAS (Ernest). Amalgame d'argent cristallisé, 236.
DUPPA ET FRANKLAND. *Voy.* FRANKLAND.

E

ELLIOT (Arth.-H.). Dosage du carbone total dans le fer, 49.
EMMERLING (A.) ET A. BAEYER. *Voy.* BAEYER.
EMMERLING (A.) ET B. LENGYEL. Sur le phosgène, 226.
ENGELHARDT (A.) ET P. LATSCHINOFF. Action de l'acide chlorosulfurique sur le phénol et sur l'α-oxyphénylsulfite de potassium, 161. — Crésols isomériques et leurs dérivés, 256. — Mode de formation de l'acide α-crésotique, 452.

F

FAUST (A.) et EM. SAAME. Chloronitrophénol, 62. — Dérivés chlorés de la naphtaline, 364.
FEIL. Pierres précieuses artificielles, 476.
FITTIG (R.) et P. BIEBER. *Voy.* BIEBER.
FITTIG (R.) et P. JANNASCH. *Voy.* JANNASCH.
FITTIG (R.) et J. REMSEN. *Voy.* REMSEN.
FLEURY. Agaric blanc, 193.
FONTAINE et P. DE CLERMONT. *Voyez* DE CLERMONT.
FOUQUÉ et GORCEIX. Gaz combustible de l'Italie centrale, 330.
FRANCK. *Voy.* CLARKE.
FRANKLAND et DUPPA. Action de l'oxygène sur le zinc-éthyle, 146.
FRANZ (BENNO). Préparation du strontium, 235. — Zirconium, 507.
FRANZ (BENNO) et G. STREIT. *Voy.* STREIT.
FREESE (C.). Sur quelques chromates, 331.
FRIEDEL (Ch.). Préparation de l'oxyde d'amyle, 2. — Action du sodium sur l'oxyde d'amyle, 482.
FRIEDEL (Ch.) et SILVA. Chlorobromure de propylène, 484.
FRITZSCHE. Modification de l'étain par le froid, 380.
FROELICH (O.) et A. GEUTHER. *Voy.* GEUTHER.
FUCHS (A.). Poids moléculaire de l'albumine, 83.
FUCHS (E.). Ethers du crésylol, 359.

G

GALLATIN (Alb.). Alliages d'ammonium, 229.
GARRICK (Ross). Acides sulfoconjugués de la benzine, 157.
GASPARIN (P. de). Recherche de l'acide phosphorique dans les sols arables, 49.
GAUDIN (A.). Pierres précieuses artificielles, 475.
GAUTIER (Arm.). Combinaison de 2 gaz, 1. — Action du perchlorure de phosphore sur l'iodoforme, 316.
GENZ (B.). Acide monobromobenzylsulfureux, 159. — Dérivés xylidiques, 539.
GERLACH (Th.). Densités des solutions salines, 499.
GEUTHER (A.) et O. FROELICH. Acides de l'huile de croton, 523.
GIBBS (W.). Action de l'acide azoteux sur l'acide urique, 182. — Purification de l'acide urique du guano, 371. — Bases ammoniaco-cobaltiques, 503.
GINTL (W. Fréd.). Principes du Fraxinus excelsior, 184. — Cyanures métalliques doubles, 424. — Pyroxyline, 435. — Sur la tyrosine, 467. — Ratanhine, 548.
GIRARD (Aimé). Oxydation de l'acide pyrogallique, 357.

GIRARD (Ch.) et A. W. HOFMANN. *Voy.* HOFMANN.
GIRARD (Ch.) et J. POULAIN. Action des vapeurs de métaux alcalins sur la fonte en fusion, 492.
GLASER (C.). Acéténylbenzine, 76.
GLASER (C.) et J. BUCHANAN. *Voy.* BUCHANAN.
GLOECKNER (W.). Mode de production de l'acide monobromacétique, 429.
GORCEIX et FOUQUÉ. *Voy.* FOUQUÉ.
GORDON (Ch.). Bases organiques du platine, 518.
GRAEBE (C.) et C. LIEBERMANN. Acide anthracène-carboxylique, 464.
GRAEBE, CARO et LIEBERMANN. *Voy.* CARO.
GRAHAM (Th.). Hydrogenium, 38.
GRIESS (P.). Diazocyanobenzol, 168. — Dérivés de l'acide uramidobenzoïque, 248. — Action du cyanogène sur l'acide anthranilique, 250.
GRIMAUX (E.). Salicylonitrile, 25. — Glycols aromatiques, 291.
GROTH (P.). Sulfate d'amarine, 367.
GROTHE (Dr). Blanchiment de la laine, 479.
GRUBER (A.) et R. OTTO. *Voy.* OTTO.
GUNTHER. Dosage de l'atropine et de la daturine, 510.
GUYOT. Innocuité de la coralline, 85.

H

HAASE (A.). Action de l'acide sulfureux sur le chlorure d'or, 137.
HAGER. Recherche de la strychnine, 510. — Essai des quinquinas, 511.
HANSEN (Chr.). Combinaisons éthylées du thallium, 431.
HAUTEFEUILLE (P.). Chaleur de combinaison des acides sulfhydrique et sélénhydrique, 41.
HAUTEFEUILLE (P.) et L. TROOST. *Voy.* TROOST.
HEIN (Th.) et LUDWIG. *Voy.* LUDWIG.
HEINTZ (Ch. A.). Dérivés de l'acide oxybenzoïque, 247. — Action du chlorure de benzoyle sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, 452.
HEINTZ (W.). Transformation du phosphate d'urane en nitrate, 135. — Produits de l'oxydation de la glycérine par l'acide azotique, 433.
HENNINGER et DARMSTAEDTER. Cyanéthylphosphide, 196.
HENNINGER et VOGT. Synthèse de l'acide salicylique, 196.
HENRY (L.). Mode de formation des nitriles, 143. — Composés isopropyliques, 147. — Combinaisons salicyliques, 174. — Sur le salicylonitrile, 252. — Dérivés anisiques, 362. — Sulfocyanates alcooliques, 427. — Éthers chlorés et bromés du phénol, 441. — Union du trichlorure de phosphore avec le soufre, 495.
HENRY (L.) ET B. RADZISZEWSKI. Parachlorotoluidine, 64, 361.
HERMÈS (O.). Hydrate de soude cristallisé, 419.
HEUSSER (W.). Mode de formation de l'acide sulfovinique, 146.
HLASIWETZ (H.) ET P. WESELSKY. Phénol biiodé, 353.
HOBRECKER (F.). Action du sulfure de carbone sur la triphénylguanidine, 528.
HOFMANN (A. W.). Isomères des éthers sulfocyaniques, 54. — Chrysaniline, 69. — Rouge de xylidine, 95. — Rouge de naphtaline, 95. — Action de l'iode sur la thiobenzamide, 448. — Urées sulfurées, 511. — Préparation de l'éthylamine, 516. — Produits de désulfuration de la sulfocarbanilide, 528.
HOFMANN (A.-W.) ET Ch. GIRARD. Vert d'aniline, 171, 279.
HOFMANN (A. W.) ET C. A. MARTIUS. Xylidines isomériques, 270.
HOFMANN ET C. SCHROFF. Morphine et papavérine, 510.
HORSLEY (J.). Nitroglycérine, 554.
HORSTMANN (A.). Chaleur de volatilisation du sel ammoniac, 35.
HOUZEAU (Aug.). Présence de l'azote dans l'oxygène pur, 496.
HOW. Action du sulfure d'ammonium sur les sels de manganèse, 48.
HUEBNER (H.). Isomérie dans la série benzoïque, 241.
HUEBNER (H.). ET J. ALSBERG. Aniline par le bromure de phényle, 245.
HUEBNER (H.) ET O. WALLACH. Paratoluidine, 169. — Toluène bromé et dérivés, 254.
HUMMEL ET BOLLEY. *Voy.* BOLLEY.
HUSEMANN (A.). Sur la cytisine, 368.

I, J

IENA (A.). Acide benzilique, 63.
IRELAN (W. junior). Sur le cyanotoluylène, 364.
JAFFE (M.). Pigments de la bile et de l'urine, 84.
JANNASCH (P.) ET R. FITTIG. Tétra-méthylbenzol, 532.
JANNETTAZ (Edouard.) Influence des milieux sur la forme cristalline, 3.

JETTEL (Wladimir). Allumettes de sûreté, 473.
JOERGENSEN (S.-M.). Periodures d'alcalis organiques, 178.
JOLYET (F.) et André CAHOURS. Action physiologique des stannéthyles, 85.
JOUGLET. Glaces platinées, 477. — Action de l'ozone sur les corps explosibles, 554.
JUNGFLEISCH ET BERTHELOT. *Voy.* BERTHELOT.

K

KACHLER (J.). Ethylène-chlorure ferreux, 237. — Baume du Pérou, 460.
KEKULÉ (A.). Acides phénol- et nitrophénylsulfuriques, 155. — Condensation des aldéhydes, 524.
KEKULÉ (A.) ET T.-E. THORPE. *Voy.* THORPE.
KEMPF (Th.). Action de l'oxychlorure de carbone sur le phénol, 439.
KERNER (G.). Action du permanganate sur la quinine, 176.
KNOP (W.). Hypobromite de potassium, 509.
KOCH (S.) ET Ad. CLAUS. *Voy.* CLAUS.
KOEHLER. Picrotoxine dans la bière, 191.
KOERNER (W.). Pseudotoluidine, 170.
KOLBE (H.). Chlorure de carbone, 53.
KRAEMER (G.) ET A. PINNER. Produits de la distillation de l'alcool brut, 341.
KRAUT. Combinaisons salicyliques, 33.
KREUSLER (W.). Matières protéiques de l'avoine, 188. — Acide aspartique, 438.
KUHLBERG (A.) ET F. BEILSTEIN. *Voy.* BEILSTEIN.

L

LADENBURG (A.). Dérivés de l'anéthol, 271.
LADENBURG (A.) ET H. WICHELHAUS. Action du brome sur les éthers, 344.
LAKE (R.). Blanc de plomb, 554.
LAMY. Thermomètre, 116.
LATSCHINOFF (P.) ET A. ENGELHARDT. *Voy.* ENGELHARDT.
LEFORT (J.). Oxyde de fer magnétique et combinaisons, 132.
LENGYEL (B.) ET A. EMMERLING. *Voy.* EMMERLING.
LENZ (B.). Fer électrolytique, 551.
LIEBERMANN, CARO ET GRAEBE. *Voy.* CARO.
LIEBERMANN (C.) ET C. GRAEBE. *Voy.* GRAEBE.
LIEBREICH (O.). Action du chloral sur l'économie, 372. — Identité de l'oxynévrine avec la bétaïne, 517.
LIECHTI (P.). Acides iodosalicyliques et dérivés, 533.
LIMPRICHT (H.). Composés se rattachant à l'acide pyromucique, 57.
LIMPRICHT (H.) et RHODE. Sur le tétraphénol, 527.
LIMPRICHT (H.) et H. SCHWANERT. Sur l'oxytolidène, 253.
LOEW (O.). Transformation de l'acide trichlorométhylsulfureux, 340.
LOUGUININE et BERTHELOT. *Voy.* BERTHELOT.
LUBAVIN (N.). Pyrrol, 80. — Quinoline, 177.
LUCK (E.). Spectres des oxydes d'azote, 498; — du perchlorure de manganèse, 499.
LUDWIG (H.). Principes de la truffe, 371.
LUDWIG (H.) et Th. HEIN. Synthèse de l'hydroxylamine, 496.
LUGO et TUTTLE. *Voy.* TUTTLE.

M

MAHN (R.). Hydrogènes phosphoré, antimonié et silicé, 230.
MAIKOPAR (B.). Acide phosphoryl-oxyphénylsulfureux, 162. — Naphtols isomères et dérivés, 175. — Dérivés des acides α et β naphtaline-sulfureux, 366
MALIN (G.). Acide protocatéchique, 539.
MALYSCHEFF (J.). Acides amidocrésylsulfureux, 173.
MARASSE (S.). Action de la potasse sur l'acide stéarolique, 59. — Créosote du goudron de hêtre, 363.
MARIGNAC (C.) Effets thermiques accompagnant les doubles décompositions salines, 410.
MARKOWNIKOFF (W.). Transformation de l'alcool isobutylique en alcool pseudobutylique tertiaire, 435.
MARTENSON (F.). Dosage de l'acide tartrique, 52.
MARTIN. Fonte raffinée et métal mixte, 474.
MARTIUS (C. A.) et A. W. HOFMANN. *Voy.* HOFMANN.
MATTHIESSEN (A.). Narcotine et dérivés, 470.
MAUMENÉ (E. J.). Décomposition de l'oxalate de plomb, 194. — Interversion du sucre, 195, 349, 350, 484. — Critique de la théorie des substitutions, 291. — Action du chloral sur l'aniline, 409.
MENSCHUTKIN. Faits relatifs aux urées, 531.

MERZ (V.) et A. BALTZER. *Voy.* BALTZER.
MERZ (V.) et W. WEITH. Décomposition de la sulfocarbanilide, etc., 164. — Combinaison de l'hydrogène avec le soufre, 227. — Mode de formation de l'α triphénylguanidine, 245. — Réactions inverses dans la formation des guanidines substituées, 529.
MEUNIER (C.) et A. SCHEURER-KESTNER. *Voy.* SCHEURER-KESTNER.
MEUSEL (Ed.). Sur quelques iodures, 502.
MEYER (V.). Acides dicarbonés du soufre, 58.
MILNER (E.) et J. G. DALE. *Voy.* DALE.
MUCK (Fr.). Sulfure de manganèse, 422, 423. — Précipitation du cobalt et sa séparation du manganèse, 334.
MUELLER (D.) et B. PAUL. Préparation du chloral, 343.
MUELLER (G.). Combinaisons du sulfate de zinc avec l'ammoniaque, 132.
MUELLER (Hugo). Moyen d'empêcher les soubresauts pendant l'ébullition, 91.
MUELLER (W.). Réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène, 43.
MULDER. Dosage du soufre, 333.
MUNTZ. Tannage, 379.
MYERS (J.). Formation d'hydrogène sulfuré, 498.

N

NASCHOLD (H.). Sur la sanguinarine, 275.
NENCKI (M.) et O. SCHULTZEN. *Voyez* SCHULTZEN.
NIKIFOROFF et A. ROSENSTIEHL. *Voy.* ROSENSTIEHL.

O

ODET et VIGNON. Acide azotique anhydre, 322.
OPPENHEIM (A.). Action de l'acide sulfurique sur les carbures d'hydrogène bichlorés, 56. — Iodobromure de mercure, 236.
OTTO (R.). Acétates de mercuréthyle et de mercurmonométhyle, 428. — Mercure-diphényle, 445. — Benzines pentachlorées, 527. — Action du thiosulfate de sodium sur les matières organiques, 530.
OTTO (R.) et E. DREHER. *Voy.* DREHER.
OTTO (R.) et A. GRUBER. Sulfotolide, 447.
OTTO (W.). Dérivés de la bromaniline, 167.

P

PASTERNACK (E.). Borate de cuivre ammoniacal, 134.
PATERNO (E.) et D. AMATO. Synthèse de l'acide crotonique, 155.
PAUL (B.) et D. MUELLER. *Voy.* MUELLER.
PAZSCHKE (O.). Dérivés de l'épichlorhydrine, 346. — Dichlorhydrine, 349.
PEARSON (A. H.). Dosage du soufre, 334. Solubilité du chlorure de baryum, etc., dans les solutions salines, 335. — Dosage du chrome, 336.
PELIGOT (Eug.). Répartition des alcalis dans les végétaux, 375.
[illegible]ET et CHAMPION. *Voy.* CHAMPION.
[illegible]UZE (J.). Solubilité du soufre dans les huiles de houille, 40.
PERKIN (W. H.). Chlorure de méthyle chloré, 237. — Alizarine artificielle, [illegible]6.
PE[illegible]ONNE (J.). Hydrate de chloral, 98. — Sa transformation en chloroforme [illegible]ns l'économie, 372. — Action [illegible]xique de l'acide pyrogallique, 373.
[illegible]T (A.). Disparition des acides du [illegible]isin, 377.
P[illegible]IEFF (W.). Azoxytoluide, 533.
PF[illegible]NDLER. Dissociation de l'acide sulfurique liquide, 418.
PHILIPP (J.). Trichlorure d'iode, 496.
PHIPSON. Juglans regia (Principes du brou de noix), 550.
PIEPER (O.). Amines de l'alcool xylylique, 70.
PIERRE (Is.) et Ed. PUCHOT. Dérivés éthérés de l'alcool propylique, 148. — Produits de la fermentation alcoolique, 149. — Produits d'oxydation des alcools amylique, butylique et propylique, 150.
PINNER (A.) et G. KRAEMER. *Voy.* KRAEMER.
PONSARD. Fabrication de la fonte, 86.
POULAIN (Jules) et Ch. GIRARD. *Voy.* GIRARD.
PRILLIEUX (Ed.). Influence de la lumière sur la réduction de l'acide carbonique par les plantes, 376.
PRINVAULT. Action du brome sur PCl^3, 3.
PUBETZ. Blanchiment, 556.
PUCHOT (Ed.) et Is. PIERRE. *Voy.* PIERRE.
PUSCHER (C.). Application du sulfure d'étain sur laiton, 475. — Dépôt de bismuth sur laiton, 477.

R

RAD (Albrecht von). Phlorone, crésol et dérivés, 72.

RADZISZEWSKI (B.). Cire de la paille des céréales, 478.
RADZISZEWSKI (B.) et L. HENRY. *Voy.* HENRY.
RAMMELSBERG (C.). Tantale et niobium, 506.
RAOULT. Condensation de l'hydrogène naissant dans le nickel, 229.
RATHKE (B.). Sur le sélénium, 324. — Préparation du zinc-éthyle, 346. — Action du sulfure de carbone sur le perchlorure de phosphore, 424.
REICHARDT et CUNZE. *Voy.* CUNZE.
REMSEN (J.) et R. FITTIG. Acide pipérique, 455.
RHODE (W.). Produits de décomposition de la tribenzylamine, 260.
RHODE (W.) et LIMPRICHT. *Voy.* LIMPRICHT.
RIBAN (J.). Produits de condensation de l'aldéhyde valérique, 24.
RICHARD et BERTHELOT. *Voy.* BERTHELOT.
RICHE (Alfred). Alliages, 87.
RICHTER (Dr E.). Pouvoir agglutinatif de la houille, 381. — Teneur de la fonte en soufre, 382.
RICHTER (V. de). Positions relatives des groupes substitués à l'hydrogène de la benzine, 240.
RITTER (E.). Sur un pigment biliaire, 212.
RITTHAUSEN (H.). Acide aspartique et glutamique, 185, 436. — Matières azotées du maïs, 185.
ROCHLEDER (Fr.). Acide chrysophanique, 81.
ROMIER. Huiles de houille, 94.
ROSENSTIEHL (A.). Alcaloïdes dérivés du toluène, 69. — Bromotoluène et pseudotoluidine, 122.
ROSENSTIEHL (A.) et NIKIFOROFF, Bromotoluène et toluidines, 172.
ROSENTHAL (G.). Phénol dérivé des acides oxybenzoïques, 355. — Acide éthoxybenzoïque, 355.
ROSSEL (Arnold). Aldéhyde anisique, 273.
ROUSSILLE. Congélation des vins, 197.
RUSSELL (W.-J.). Poids atomiques du cobalt et du nickel, 333.

S

SAAME (E.) et A. FAUST. *Voy.* FAUST.
SAINT-MARTIN (L. de) et BERTHELOT. *Voy.* BERTHELOT.
SALET (G.). Recherche du soufre et du phosphore, 289.
SAYTZEFF (Alex.). Transformation des acides gras en alcools, 147.
SCHAER (E.). Réaction des sels de cuivre en présence des cyanures, 420.
SCHEIBLER (C.). Analyse des chloraurates et des chloroplatinates organiques, 48. — Détermination de l'eau dans l'amidon, 92. — Constitution de la bétaïne, 517.
SCHENK (R.) et Th. CHAPMANN. Dosage de l'acide azotique, 336.
SCHEURER-KESTNER (A.). Composition des ossements fossiles, 199.
SCHEURER-KESTNER (A.) et C. MEUNIER. Chaleur de combustion de la houille, 190.
SCHIFF (Hugo). Sur l'arbutine, 243. — Phosphamides, 351. — Amygdaline et phloridzine, 464. — Condensation de l'œnanthol, 525.
SCHLOESING (Th.). Végétation du tabac, 374.
SCHMID (Werner). Transformation des matières albuminoïdes par l'eau, 82.
SCHMIDT (G. A.). Produits de réduction du nitrazoxybenzol, 162. — Sur le trinitrazoxybenzol, 247.
SCHNEIDER. Essais de l'opium et du quinquina, 190.
SCHNEIDER (R.). Sulfosels, 499.
SCHNEIDER (W. de). Acides valérianiques isomères, 156.
SCHORLEMMER. Acide hyposulfureux, 227. — Dérivés du propane, 345.
SCHREIBER (A.). Éther diéthoglycoxylique, 519.
SCHROFF (C.) et HOFMANN. *Voyez* HOFMANN.
SCHULTZ (C.). Solubilité des azotates, 43.
SCHULTZEN (O.) et M. NENCKI. Formation de l'urée dans l'organisme, 373.
SCHULZE (F.). Essai des savons, 555.
SCHÜTZENBERGER (P.). Action de l'anhydride sulfurique sur les chlorures de carbone, 482. — Action de l'oxychlorure de carbone sur le platine, 483.
SCHWANERT (H.) et H. LIMPRICHT. *Voyez* LIMPRICHT.
SCHWEICKERT (H.). Densité des solutions de glycérine, 555.
SCONTETTEN. Amélioration des vins par l'électricité, 378.
SEIFART (O.). Orthonitrodichlorophénol et isomère du dichlorophénol, 60.
SENHOFER (C.). Acide sulfoxybenzoïque, 354.
SESTINI (Fausto). Benzoates métalliques, 488.
SIDOT (Th.). Cristallisation des oxydes métalliques, 131. — Purification du sulfure de carbone, 323.
SILVA (R. D.). Composés isopropyliques, 27.

SILVA (R. D.) et Ch. FRIEDEL. *Voyez* FRIEDEL.
SOLOMMANOFF (N.). Acides oxyphénylsulfureux, 159.
SOMMARUGA (E. de). Acide crésylpurpurique, 453.
SOUCHAY (A.). Hygrométrie de la silice, 509.
STAEDELER (G.). Mode de formation des nitroprussiates, 46. — Action de l'hydrogène sur le perchlorométhane, 514. — Dérivés de l'hydrure de salicyle, 537.
STEIN. Sucre dans la racine de garance, 479. — Recherche de la matière colorante de la garance, 556.
STERRY-HUNT (T.). Etudes sur le cuivre, 419.
STREIT (G.) et Benno FRANZ. Acide titanique, 507. — Action du chlore sur l'alcool, 515.
STRUVE (H.). Présence de l'eau oxygénée dans l'atmosphère, 39.

T

TAWILDAROW (N.). Xylidine de l'isoxylène, 361.
TERREIL (A.). Action des sulfures alcalins sur quelques minéraux, 98, 113.
TESSIÉ DU MOHAY. Bleu minéral, 474.
THOMSEN (J.). Acides du sélénium, 331. — Préparation du chloral, 342. — Recherches thermochimiques, 412. — Chlorures doubles des bases ammonio-platiniques, 503.
THORPE (T. E.) et A. KEKULÉ. Acide éthylbenzoïque, 270.
THUDICHUM (J. L. W.) et J. A. WANKLYN. Oxalate d'argent, 146. — Dosage de l'azote, 333. — Constitution et réactions de la tyrosine, 466.
TICHBORNE (Ch. R. C.). Sur la colophonine, 278.
TIEMANN (Ferd.). Dérivés de la guanidine, 530.
TOMLINSON (Ch.). Action de la lumière sur la combustion, 225.
TROOST (L.) et P. HAUTEFEUILLE. Chaleur de transformation de quelques isomères, 37. — Chaleur de combustion de l'acide cyanique, etc., 142. — Chaleur de combustion du bore et du silicium, 196, 213.
TSCHERMACK. Sulfate sodico-magnésien, 502.
TUETTSCHEW (J.). Action de l'oxyde de cuivre sur les sels ammoniacaux, 505.
TUTTLE et LUGO. Extraction de la gélatine, 192.

V

VERSON (E.) et A. BAUER. *Voy.* BAUER.
VIGNON et ODET. *Voy.* ODET.
VOGEL (A.). Action des acides silicique et phosphorique sur l'acide borique, 423. — Sulfure de carbone dans le gaz, 478.
VOGT (G.) et HENNINGER. *Voy.* HENNINGER.

W

WALLACH (O.). Bromotoluène et paratoluidine, 32.
WALLACH (O.) et H. HUEBNER. *Voy.* HUEBNER.
WANKLYN (J.-A). Action du sodium sur l'éther valérianique, 238. — Action du chlore sur le sodium, 418.
WANKLYN (J.-A.) et J.-L.-W. THUDICHUM. *Voy.* THUDICHUM.
WARTHA (V.). Congélation du sulfure de carbone, 419.
WEIDEL (H.). Bois de Santal, 471.
WEISS. Décortication des céréales, 93.
WEISZKOPF. Vernis noir pour fer, 89.
WEITH (W.). Action du nitrate d'argent ammoniacal sur quelques cyanures doubles, 45. — Combinaisons de l'ammoniaque avec le cyanure et le sulfocyanate d'argent, 141.
WEITH (W.) et L. DOSSIOS. *Voy.* DOSSIOS.
WEITH (W.) et V. MERZ. *Voy.* MERZ.
WELKOW (A.). Dérivés du cyanure de naphtyle, 271.
WESELSKY (P.). Cyanures doubles, 336. — Dérivés succiniques, 347.
WESELSKY (P.) et H. HLASIWETZ. *Voy.* HLASIWETZ.
WICHELHAUS (H.). Nouvelle phosphamide, 352. — Base isomère du cyanhydrate d'ammoniaque, 426. — Chlorophosphure d'azote, 497.
WICHELHAUS (H.) et A. LADENBURG. *Voy.* LADENBURG.
WILLIAMS (St.). Monochlorhydrine sulfurique, 228.
WILLM (Ed.) et E. CAVENTOU. Iodomercurate cuivreux, 194, 220.
WINKLER (C.-A.). Affinité de l'acide sulfurique pour les oxydes de l'azote, 228.
WISLICENUS (J.). Notices préalables, 148.
WOLFF (J.-G.). Corps se rattachant à la propylphycite, 150.
WREDEN (F.). Acide bromocamphorique, 367.

WROBLEWSKY (E.). Mode de formation de l'acide orthochlorobenzoïque, 64. — Action du brome sur la toluidine, 66. — Chlorotoluidines isomériques, 360.
WURTZ (Ad.). Synthèse d'acides aromatiques, 99.

Z

ZINCKE (Th.). Synthèse d'acides aromatiques, 449.
ZSCHIESCHE (H.). Bases de la cérite, 232.

Articles sans nom d'auteur.

Albolithe. Nouveau ciment, 380.
Réduction de la nitrobenzine, 479.

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOME TREIZIÈME, NOUV. SÉRIE, 1er SEMESTRE 1870)

A

ACÉTAMIDE. Action de l'aldéhyde salicylique, 453.
ACÉTATE D'ARGENT. Action de l'iode, 53.
— DE CHLORE. Action de l'acétylène, 483.
— DE MERCURE-CRÉSYLE, 447.
— DE MERCURÉTHYLE et de MERCUROMÉTHYLE, 428.
— DE MERCURE-PHÉNYLE, 443.
ACÉTÉNYLBENZINE et dérivés, 76. — Diacétényphényle, 76.
ACÉTOLUIDE, 263.
ACÉTONE. Action de P^2S^3, 148.
ACÉTONITRILE. Préparation, 143.
ACÉTOLUYLÈNE-DIAMINE (di-), 531.
ACÉTOXYLIDE, 264, 539; dérivé bromé, 539.
ACÉTYLCRÉSYLOL, 360.
ACÉTYLÈNE. Action de $COCl^2$, 11. — Chlorure d'acétylène, 17. — Transformation en acide acétique, 23. — Son oxydation, 193. — Action de l'acide iodique, 322.
ACIDES. Action de la potasse sur les acides sulfoconjugués, 19. — Acides dicarbonés du soufre, 58. — Transformation des acides en alcools, 147. — Formation des acides anhydres, 296. — Transformation probable des acides du raisin en sucre, 377. — Synthèse d'acides aromatiques, 449. — Acides volatils de l'huile de croton, 523.
— ACÉTIQUE. Synthèse par l'acétylène, 23. — Acide monobromé, 429.
— ACÉTOXYBENZOÏQUE, 248.
— AGARICIQUE, 193.
— AMIDOCRÉSYLSULFUREUX, 173.
— AMIDOPHÉNYLPROPIONIQUE, 78.
— AMIDOTRICHLOROBENZOÏQUE, 265.
— ANGÉLIQUE. Transformation en acide valérique, 436.
— ANTHRACÈNE-CARBOXYLIQUE, 464.
— ANTHRANILIQUE. Action du cyanogène, 250.
— ARSÉNIEUX. Chaleur de transformation, 37.
ACIDE ASPARTIQUE de la légumine, 125, 436, 438.
— AZOPHÉNYLPROPIONIQUE, 79.
— AZOTEUX. Spectre, 498.
— AZOTIQUE. Électrolyse, 292, 484. — Dosage, 336. — Préparation de l'acide anhydre, 322.
— BENZILIQUE, 63.
— BENZOÏQUE CHLORÉ : acide orthochlorobenzoïque, 64. — Acides di- et trichlorés et leurs dérivés, 264.
— BENZOÏQUE BROMÉ et IODÉ, 240, 242.
— BENZYLSULFUREUX BROMÉ, 159.
— BORIQUE. Action des acides phosphorique et silicique, 423.
— BROMACÉTIQUE, 429.
— BROMHYDRIQUE. Préparation, 197.
— BROMOBENZOÏQUE, 241, 242.
— BROMOCAMPHORIQUE, 367.
— BROMOPHÉNYLPROPIONIQUE, 79.
— BROMOPHÉNYLSULFUREUX, 157.
— CARBONIQUE. Décomposition par l'étincelle, 100. — Réduction dans les plantes, 376, 378.
— CHLOREUX, 126.
— CHLOROBENZOÏQUE. *Voy.* ACIDE BENZOÏQUE.
— CHLORHYDRIQUE exempt d'arsenic, 42.
— CHLOROSULFURIQUE. Réactions, 131. — Action sur le phénol, 161.
— CHLOROXYCARBONIQUE. *Voy.* OXYCHLORURE DE CARBONE.
— CHLOROXYPHÉNYLSULFUREUX, 440.
— CHRYSOPHANIQUE, 81.
— CRÉSOLSULFUREUX $C^7H^6(HSO^3)HO$ et CRÉSOLDISULFUREUX, 258.
— CRÉSOTIQUES ISOMÉRIQUES $C^8H^8O^2$, 260. — Acide α, 452.
— CRÉSYLPURPURIQUE, 453.
— CRÉSYLSULFUREUX $C^7H^7(HSO^3)$. Dérivés bromés isomériques, 254. — Acides isomériques, 257. — Acides nitré et amidé, 263. — Action de la potasse, 358.
— CROTONIQUE. Synthèse, 149, 155.
— CYANIQUE. Transformation en cyamélide et acide cyanurique, 37. — Chaleur de combustion, 142.

Acide malurique. Action de l'acide azoteux, 183.
— dibenzylcarboxylique, 99, 291.
— dicarbothionique, 58.
— éthoglyoxylique, 519.
— éthoxybenzoïque, 247, 267, 279, 355.
— éthylbenzoïque, 279.
— éthylsélénieux, 329.
— glutamique de la légumine, 185, 436.
— glyoxylique. Dériv. éthylés, 519.
— hémipinique, 471. — Transformation en acide hypogallique, 536.
— hydantoïque, 532.
— hydroisopyromellique, 543.
— hydromellique et ses composés, 540.
— hydroparacoumarique. Synthèse, 77.
— hydropyromellique, 546.
— hypogallique. Préparation, 538; ce n'est pas un acide oxysalicylique, 537.
— hyposulfureux. Constitution, 227.
— iodique. Réactions, 318.
— iodobenzoïque, 241.
— iodosalicyliques, 534.
— isomyromellique, 547.
— isopinique, 536.
— isopyromellique, 542.
— lactique anhydre. Synthèse, 56.
— malique. Préparation, 51. — Modification inactive contenue dans le Fraxinus excelsior, 184.
— mellique et dérivés, 540.
— mésomyromellique, 547.
— naphtalinesulfureux, 366.
— nitrophénolsulfurique, 155.
— nitrophénylpropionique, 77.
— nitrocinnamique. Transformation en indol, 458.
— opinique, 536.
— oxalique. Electrolyse, 119, 195. — Altération de ses solutions, 429.
— oxybenzoïque. Dérivés éthylés et acétylés, 247.
— oxybenzuramique, 531.
— oxybutyrique β. Transformation en acide crotonique, 149.
— oxyphénylpropionique, 79.
— oxyphénylsulfureux, 159. — Action du chlorure de benzoyle, 160. — Action de l'acide chlorosulfurique, 161. — Action de l'oxychlorure de phosphore, 162. — Acide chloré, 440.
— oxysalicylique, 535.
— paratartrique, par oxydation de la glycérine, 434.
— phénylacétique. Synthèse, 449.
— phénylene-disulfureux, 158.
— phénylpropiolique Synthèse, 77.
— phénylpropionique. Dérivés nitrés et amidés, 78.
— phosphorique. Recherche dans les sols arables, 49.
Acide phosphoryl-oxyphénylsulfureux, 162.
— pipérique. Recherches de MM. Rennden et Fittig, 455.
— pipéronylique. Action de HCl, 457.
— protocatéchique. Formation, 539.
— pyrogallique. Oxydation, 357. — Action sur l'économie, 372.
— pyromellique et dérivés, 545.
— pyromucique. Constitution, 57.
— quarténylique, 524.
— régamique et rhotique, 550.
— salicylique. Synthèse, 196. — Action de PBr^3, 175. — Dérivés iodés, 534.
— salyliques α et β dérivés de l'aldéhyde salycilique, 537.
— sélénydrique. Chaleur de combustion, 41.
— sélénieux et sélénique. Préparation, 331.
— stéarolique. Action de KHO, 59.
— styphnique, 482.
— sulfamique. Action de la potasse, 539.
— sulfazotés, 414.
— sulfhydrique. Chaleur de combustion, 41. — Formation, 227, 496.
— sulfofumarique, 522.
— sulfovinique. Formation, 146.
— sulfoxybenzoïque, 354.
— sulfureux. Action sur le chlorure d'or, 127. — Sur le chlorure de platine, 139.
— sulfurique. Préparation de la monochlorhydrine, 228. — Combinaison avec les oxydes d'azote, 228. — Dissociation de l'acide liquide, 416, 418.
— — anhydre. Action sur les chlorures de carbone, 482. — Sur le sulfure de carbone, 497.
— tartrique. Dosage, 52.
— tétracrylique, 524.
— tétrahydrophtalique, 548.
— tiglique, 523.
— titanique. Préparation et séparation, 507.
— toluiques isomériques, 260. — Acide orthotoluique, 269.
— toluolsulfureux. *Voy.* Acide crésylsulfureux.
— trichlorométhylsulfureux, 340.
— trimellique, 546.
— uramidobenzoïque et dérivés, 248.
— urique. Action de l'acide azoteux, 182. — Action du permanganate de potasse, 184. — Purification, 371.
— valérianiques isomériques, 156.
— xylique et paraxylique, 268.
Acier. Production, 556.
Agaric blanc, 193.
Air. Présence du peroxyde d'hydrogène, 39.
Albolithe (ciment), 380.

Albuminoïdes (matières). Transformation par l'eau, 82 — Poids moléculaire, 83. — Matières du maïs, 185; — de l'avoine, 188.
Alcalis. Réaction sensible, 90. — Leur répartition dans les végétaux, 375.
Alcalis organiques. Periodures, 178.
Alcools. Leur transformation en acides gras, 147.
Alcool ordinaire. Fermentation par les mycrozymas du foie, 59. — Produits de la distillation de l'alcool brut, 341. — Action du chlore au soleil sur l'alcool absolu, 515. — Action du thiosulfate de sodium, 530.
— amylique. Oxydation, 150.
— butylique. Oxydation, 150. — Présence dans l'alcool brut, 341. — Transformation de l'alcool isobutylique en alcool pseudobutylique (triméthylcarbinol), 435.
— méthylique. Fermentation acétique, 91.
— pipéronylique, 455.
— propylique. Dérivés éthérés, 148. — Sa formation par fermentation, 149. — Son oxydation, 150. — Sa présence dans l'alcool brut, 341.
Aldéhyde anisique, 273. — Action de PCl^5, 362.
— benzylique. Dérivés chlorés, 266.
— œnanthylique. Produits de condensation, 238, 525.
— salicylique. Action de PBr^4, 174. — Action sur l'acétamide, 453. — Action de l'amalgame de sodium, 537.
— toluique, 71.
— valérique. Produits de condensation, 24, 238.
Alizarine artificielle, 382, 555, 556.
Alliages. Rech. de M. Riche, 87. — Alliages d'ammonium, 229.
Allumettes de sûreté, 473.
Allylène. Oxydation, 194.
Alums. Influence des milieux sur leur forme cristalline, 3.
Amalgame d'argent, 236.
Amarine. Sulfate, 367.
Amidazobenzol et amidoxybenzol, 163.
Amides benzoïques. Relations avec les dérivés du toluène, 69.
Amido-méthénylimide, 426.
Amidon. Dosage de l'eau, 92.
Ammoniaque. Réactif, 90. — Action de l'oxyde de cuivre sur les sels ammoniacaux, 505.
Ammonium. Ses alliages, 229.
Amygdaline. Constitution et dérivés acétiques, 464.
Analyse des gaz. *Voy.* Gaz.
Analyse spectrale. *Voy.* Spectre.
Anéthol. Dérivés, 271.
Aniline. Action du soufre, 227. — Sa préparation par le bromure de phényle, 245. — Action du chloral, 409. — (Vert d') 171, 279.
Animales (Mat.). Distillation, 468.
Anisamide. Transformation en nitrile, 362.
Anishumine, 275.
Anisoïne et dérivés, 273.
Anisol bromé, 441.
Anthracène. Action de l'oxychlorure de chrome, 451. — Action de $COCl^2$, 464.
Antimoine. Séparation, 508.
Arbutine, 243.
Argent. Amalgame cristallisé, 236. — Action sur quelques sels de mercure, 290.
Arsenic. Nouveau réactif, 42. — Séparation, 508.
Asparagine, 368.
Atropine. Periodures, 180. — Dosage, 510.
Avoine. Matières protéiques, 188.
Azoxytoluides, 533.
Azotates. Solubilité dans l'acide azotique, 43.
— d'argent ammoniacal. Action sur les cyanures, 45.
— de baryum. Solubilité dans quelques dissolutions, 335.
— de cérium, 233.
— de didyme, 234.
— d'urane, 135.
Azote. Préparation, 230, 314. — Dosage, 333.
Azoxytoluide, 533.

B

Baume du Pérou. Constitution, 461.
Bases. Bases ammoniaco-cobaltiques, 503. — Bases organiques du platine, 518.
Benzhydroxamides, 452.
Benzine. Action de $COCl^2$, 11, 391. — Dérivés sulfoconjugués, 157. — Position des groupes substitués à H dans les dérivés de la benzine, 240. — Action de l'oxychlorure de chrome, 451. — Chlorure de dichlorobenzol, 527.
Benzine pentachlorée dérivée du toluène, 266. — Benzine pentachlorée isomérique, 527.
Benzoates métalliques, 488.
Benzoïque (série). Isomères, 241.
Benzonitrile. Préparation, 143.
Benzoylcrésol, 258.
Benzoylnaphtol, 175.
Benzylamines. Leur décomposition par la chaleur, 65. — Dérivés chlorés, 67. — Décomposition de la tribenzylamine, 260.

Bétaïne. Identité avec l'oxynévrine, 517.
Bile. Pigments, 84. — Pigment bleu, 212.
Bismuth. Dépôt sur laiton, 477.
Bismuthure d'ammonium, 230.
Blanc de plomb. Fabrication, 554.
Blanchiment par le permanganate, 556.
— de la laine, 479.
Bleu minéral, 474.
Borate de zinc ammoniacal, 133.
— de cuivre ammoniacal, 134.
Bore. Chaleur de combinaison, 196; — avec le chlore, 214; — avec l'oxygène, 215. — Action de l'acide iodique, 321.
Bromaniline. Dérivés, 167.
Bromhydrines (Tri-), 390.
Bromodichlorhydrine. Action de BaO, 432.
Bromotoluène et toluidines qui en dérivent : 22, 123, 172. — Dérivé sulfureux, 254.
Bromure d'éthylène bromé. Action de la potasse, 483.
Bromure de phényle. Transformation en aniline, 245.
Bronze. Fixage sur le bois, etc., 189.
Bain de phénol, 192.

C

Carbamate de phényle, 440.
Carbonate d'éthyle. Action du brome, 345.
— de phényle, 439.
— rhomboédriques, 422.
Carbone. Dosage dans le fer, 49. — Action de l'acide iodique, 321.
Carènes de navires. Conservation, 90.
Caséine. Action de l'eau, 82.
Céréales. Décortication, 93.
Cérite (Bases de la), 232. — Traitement, 233.
Cérium. Combinaisons, 234.
Céruse. Fabrication, 554.
Chaleur. Chaleur de volatilisation du sel ammoniac, 35. — Chaleur de transformation de quelques isomères, 37. — Chaleur de combinaison des hydrogènes sulfuré et sélénié, 41. — Ch. de combustion de l'acide cyanique et de ses isomères, 142. — Ch. de combustion de la houille, 190. — Ch. de combustion du bore et du silicium, 196, 213. — Chaleur de transformation isomérique du soufre, 217. — Recherches thermochimiques sur les corps formés par double décomposition, 292. — Effets thermiques accompagnant les doubles décompositions, 410. — Inexactitudes des déterminations de MM. Favre et Silbermann, 412.
Chloral. Préparation, 342, 343. — Action sur l'économie, 372, 373. — Action sur l'aniline, 409.
Chlorate de baryum, 128.
— de potassium. Solubilité, 335.
Chloraurates. Analyse, 48.
Chlorhydrate d'hydroxylamine. Action du chlorure de benzoyle, 452.
Chlorhydrine (di-). Préparation, 349.
— (tri-). Ses isomères, 385, 393.
— de la propylphycite, 151.
— octylique, 106.
— sulfurique (mono-). Préparation, 228.
Chlorobromure de propylène, 484.
Chlorophénols. *Voy.* Phénol.
Chlorophosphure d'azote, 497.
Chloropipéronal (di-), 456.
Chloroplatinates. Analyse, 48.
Chlorotoluènes, etc. *Voy.* Toluène, etc.
Chloroxycarbonate d'éthyle. Action de Na^2S, 58. — Son action sur le dibenzyle, 99.
Chlorures d'acétylène, 16, 17 et 18.
— d'acides. Décomposition par l'eau, 293; leur formation, 298.
— d'ammonium. Tension de vapeur et chaleur de volatilisation, 35.
— d'argent. Solubilité dans les sels de mercure, 290.
— de baryum. Solubilité, 335.
— de benzoyle. Action de l'hydroxylamine, 452.
— de carbone. Synthèse du chlorure de Julin, 19. — Action de AzO^2 sur C^2Cl^4, 53. — Action de SO^3, 482. — Préparation de C^2Cl^6 142^2; action de SO^3, 482. — Action de l'hydrogène sur CCl^4, 514.
— de crésyle, 75.
— crésylsulfureux bromé, 254.
— cuivreux. Formation, 420.
— de didyme, 235.
— d'étain (proto-). Action des acides de l'arsenic, 42.
— ferreux. Combin. éthylénique, 237.
— d'iode (tri-), 496.
— de lanthane, 235.
— de manganèse (per-). Spectre, 499.
— de méthyle chloré, 237.
— de naphtaline, 365.
— d'or. Action de SO^2, 137.
— de phosphore (tri-). Action du brome, 3; — du soufre, 495.
— de phosphore (per). Action de AzH^3, 497. Action de CS^2, 424.
— de pipéronal, 456.
— de platine. Action de SO^2, 139. — Combinaisons ammoniacales des chlorures doubles, 503.

Chromates métalliques, 331.
— de zinc ammoniacal, 133.
Chrome. Dosage, 336.
Chrysaniline. Dérivés méthylés, etc., 69.
Chrysotoluidine, 70.
Ciments (albolithe), 380.
Cinchonine. Periodure, 179.
Cire de la paille des céréales, 478.
Cobalt. Poids atomique, 333. — Séparation du manganèse, 334. — Bases ammoniaco-cobaltiques, 503.
Cobalticyanures, 338.
Codéine. Periodure, 178.
Colophonine, 278.
Combustion. Influence de la lumière, 125.
Conjuguées (combin.). Rech. de M. Blomstrand, 144.
Coralline. Innocuité, 85.
Cotarnine. Periodure, 179.
Créosote de goudron de hêtre, 363.
Crésol ou crésylol et dérivés, 75. — Crésols isomériques et dérivés, 256. — Ses éthers, 359.
Crésylsulfite de potassium. Action de la potasse, 358.
Cristallographie. Influence des milieux, 3.
Cuivre. Composés cuivreux, 419. — Réactions de ses sels en présence des cyanures, 420. — Action de l'oxyde sur les sels ammoniacaux, 505.
Cuminamine, 80.
Cuprammonium. Periodure, 181.
Cuprosulfures, 500.
Cyanaphtaline (di-), 363.
Cyanates doubles, 145.
Cyanéthylphosphide, 196.
Cyanotoluylène, 364.
Cyanures. Action sur les sels de cuivre, 420.
— doubles. Action de l'azotate d'argent ammoniacal, 45. — Combinaison de l'iode avec les cyanures doubles, 144. — Sur quelques cyanures doubles, 336, 424.
— d'ammonium. Base isomérique, 426.
— d'argent. Action de AzH^3, 141.
— de baryum double, 337.
— de naphtyle. Dérivés nitrés et amidés, 271.
Cytisine et ses sels, 368.

D

Daturine. Dosage, 510.
Densité des solutions salines, 499.
Désoxyanisoïne, 274.
Diamylène. Transformation en essence de térébenthine, 239.
Didyme. Combinaisons, 333.
Diphényle, 244.
Dipyridine, 468.
Dissolution. Partage d'un corps entre deux dissolvants, 303. — État des sels dans les dissolutions, 311. — Action du noir animal sur les mélanges salins, 383.
Distillation des liquides surchauffés, 315.
Durol (tétraméthylbenzol), 533.

E

Eau. Décomposition de la vapeur par l'étincelle, 104. — Influence sur les doubles décompositions, 410.
Ebullition. Moyen d'éviter les soubresauts, 91.
Epichlorhydrine. Action du sulfite et du cyanure de potassium, 346.
Equilibre chimique entre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, 99. — Spectre des composés en équilibre, 109.
Essence de moutarde. Isomères des éthers sulfocyaniques, 54.
— phénylique bromée, 168.
— de térébenthine par diamylène, 239.
Etain. Modification par le froid, 380. — Séparation 508.
Ethers. Action du brome, 344.
Ether amylique. *Voy.* Oxyde d'amyle.
Ethers sulfocyaniques, etc. *Voy.* Sulfocyanates, etc.
Ethoglyoxylate d'éthyle, 519.
Ethoxybenzoate d'éthyle, 247.
Ethylate de sodium. Action de l'oxalate d'éthyle, 431.
Ethylamine. Préparation en grand, 516.
Ethylbenzine nitrée, 264.
Éthylcrésylol, 258, 360.
Ethylène. Action de $COCl^2$, 11. — Combinaison avec le chlorure ferreux, 237.
Ethylmélamine (tri-), 512.
Ethylphénol, 267.—Dérivé chloré, 441.
Ethylsulfine (tri-) et diéthyle-éthylène sulfine, 343.
Ethylsulfurée. Désulfuration, 511.
Etincelle. Action sur CO^2, 100; — sur la vapeur d'eau, 104; — sur les mélanges gazeux, 107.

F

Fer. Dosage du carbone, 49. — Moyens de le priver de silicium, 87. — Vernis pour le fer, 89. — Conservation des

carènes des navires, 90. — Fer électrolytique, 551.
Fermentation de l'alcool par les microzymas du foie, 59. — Fermentation acétique de l'esprit de bois, 91. — Produit de la fermentation alcoolique, 149. — Fermentation de la glycérine, 238. — Produits contenus dans l'alcool brut, 341.
Fibrine. Action de l'eau, 82. — Fibrine du maïs, 186.
Fonte. Nouveau procédé de fabrication, 86. — Affinage, 218. — Teneur en soufre, 382. — Fonte raffinée et métal mixte, 474. — Action des métaux alcalins, 492.
Formiates de plomb, 512.
— triéthylique. Action du brome, 344.
Fraxinus excelsior, 184.

G

Gaize. Composition et applications, 553.
Garance. Présence du sucre, 479.—Recherche, 556.
Gaz. Combinaisons des gaz, 1. — Recherche du phosgène dans un mélange, 15. — Action de l'étincelle électrique sur un mélange, 107. — présence de CS^2 dans le gaz d'éclairage, 478.
Gélatine. Extraction, 91, 192. — Gélatine de l'avoine, 188.
Glaces platinisées, 477.
Glycérine. Sa constitution et celle de ses dérivés, 154. — Fermentation, 238. — Oxydation, 433. — Densité de ses solutions, 555.
Glycols aromatiques, 291.
— octylique, 404.
Glycolate d'éthyle. Action du brome, 345.
Guanidine. Synthèse, 340. — Nouveaux dérivés de la guanidine, 530.
Guanidines phénylées, etc. *Voy.* Phényl-guanidines, etc.

H

Houille. Chaleur de combustion, 190. — Pouvoir agglutinatif, 381.
Huiles grasses. Recherche dans les plantes, 190.
Hydranisoïne, 274.
Hydrocarbostyrol, 78.
Hydrocarbures. Action de $COCl^2$, 9, 391, 481. — Action de la potasse sur leurs dérivés sulfuriques, 19. — Action de l'acide sulfurique sur les hydrocarbures bichlorés, 57. — Huiles de houille bouillant vers 200°, 94. — Action de l'oxychlorure de chrome, 450.
Hydrogène. Nouvelles observations de Graham, 38. — Combinaison avec le soufre, 227. — Occlusion par le nickel, 229. — Hydrogène naissant, 229.
— antimonié, 231.
— phosphoré, 230.
— sélénié. *Voy.* Ac. sélénhydrique.
— silicié, 231.
— sulfuré. *Voy.* Ac. sulfhydrique.
Hydrophlorone, 73.
Hydropipéroïne, 455.
Hydroxylamine. Synthèse, 496.
Hydrure de méthyle. Action de $COCl^2$, 10.
— d'octyle. Action de $COCl^2$, 494.
— de propyle. Dérivés, 345.
— de salicyle, etc. *Voy.* Aldéhydes.
Hypobromite de potassium. Emploi comme réactif, 509.
Hyposulfite de sodium. Emploi pour la préparation des matières organiques sulfurées, 530.

I, J

Indol. Synthèse, 457. — Préparation par l'indigo, 450. — Propriétés, 460.
Iode. Action sur l'acétate d'argent, 53. — Solubilité dans l'eau et dans l'iodure de potassium, 129. — Trichlorure, 496.
Iodobromure de mercure, 236.
Iodoforme. Action de PCl^5, 316.
Iodomercurate d'argent, 502.
— cuivreux, 194, 220, 502.
Iodures. Analyse des iodures insolubles, 502.—Periodures d'alcalis organiques, 178.
— cuivreux, 502.
— d'éthyle. Action du thiosulfate de sodium, 530.
Isatine. Constitution, 459.
Isomérie. Chaleur de transformation isomérique, 37. — Isomérie des sulfocyanates, 54. — Chaleur de combinaison de l'acide cyanique et de ses isomères, 142. — Isomérie des trichlorhydrines, 385, 390.
Isopropyliques (composés). Phénate, 27. — Sulfocyanate, sulfure, mercaptan, 147.
Juglans regia, 550.

L

Lactate d'éthyle. Action du brome, 345.

LAINE. Blanchiment, 479.
LAITON. Coloration par SnS^2, 475. — Dépôt de bismuth, 477.
LANTHANE. Composés, 233.
LÉPIDÈNE et dérivés chlorés, 262.
LEUCANILINE OCTOMÉTHYLIQUE, 285.
LÉVULOSE. Séparation du sucre inter verti, 350.
LOPHINE par tribenzylamine, 65.
LUMIÈRE. Influence sur la combustion, 225. — Sur la réduction de CO^2 par les plantes, 376, 378. — Sur la chloruration de l'alcool, 515.

M

MAÏS. Matières azotées, 186.
MANGANÈSE. Action du sulfure d'ammonium sur ses sels, 48. — Séparation du cobalt, 334. — Spectre du perchlorure, 499.
MÉLAMINE TRIÉTHYLÉE, 512.
MÉLANILINE, 56, 528.
MERCURE. Periodure, 181. — Iodomercurate cuivreux, 194, 220, 502. — d'argent, 502.
MERCURE-DICRÉSYLE et dérivés, 446.
MERCURE DIPHÉNYLE, 445.
MERCURÉTHYLE. Acétate, 428.
MERCURE-MÉTHYLE. Acétate, 428.
MERCURE-PHÉNYLE et dérivés. Relations avec la série aromatique, 441, 446.
MÉSITYLÈNE. Action de l'oxychlorure de chrome, 451.
MÉTHYLBRUCINE. Periodure, 181.
MÉTHYLCHLORACÉTOL, 57.
MÉTHYLCINCHONINE. Periodure, 180.
MÉTHYLPHÉNOL chloré et bromé, 441.
MÉTHYLSULFINE (tri-), 344.
MÉXYLIDINE, 540.
MIGRATION des principes immédiats dans les végétaux, 2.
MINÉRAUX. Attaque par les sulfures alcalins, 113.
MOLYBDÈNE. Séparation, 508.
MORPHINE. Periodure, 178. — Caractère, 510.
MYKINULINE, 871.

N

NAPHTALINE. Rouge, 95. — Dérivés chlorés, 365. — Emploi pour la production des matières colorantes, 381. — Action de l'oxychlorure de chrome, 451.
NAPHTYLDIAMINES et leurs sels, 462.
NAPHTOLS isomériques et dérivés, 175.
NAPHTYLGUANIDINES, 530.
NAPHTYLONITRILE amidé, 271.
NARCÉINE. Periodure, 178.
NARCOTINE. Periodure et son dédoublement, 178. — Tarconine, 179. — Constitution et dérivés, 470.
NICKEL. Absorption de l'hydrogène, 229. Poids atomique, 333.
NIOBIUM, 506.
NITRAZOXYBENZOL. Produits de réduction, 162. — Composé trinitré, 247.
NITRILES. Formation, 143.
— ANISIQUE, 362.
— SALICYLIQUE, 25, 252.
NITROBENZINE. Réduction, 479. — Action de HCl, 527.
NITROGLYCÉRINE. Conservation, 554. — Action de l'ozone, 554.
NITROPRUSSIATES. Constitution et formation, 46.
NITROSÉS (composés). Formation, 515.
NITROTOLUÈNES, 69, 262.
NOIR ANIMAL. Action sur les mélanges salins, 383.
NUCITANNINE, 550.

O

ŒNANTHOL. *Voy.* ALDÉHYDE ŒNANTHYLIQUE.
OPIUM. Essai, 190.
ORTHOXYLÈNE, 268.
OSSEINE SOLUBLE, 202, 210.
OSSEMENTS FOSSILES. Composition, 199.
OXALATE D'ARGENT, 146.
— D'ÉTHYLE, Action de l'éthylate de sodium, 431.
— DE PLOMB. Action de la chaleur, 194.
OXYCHLORURE DE CARBONE. Action sur les hydrocarbures, 9, 391, 481; — action simultanée de l'oxyde de carbone et du chlore, 12. — Préparation et propriétés, 14. — Sa recherche dans un mélange gazeux, 15. — Sa liquéfaction, 226. — Préparation par chloroforme, 226. — Son action sur la benzine, 393. — Sur le phénol, 439. — Sur l'hydrure d'octyle, 494. — Dérivé platinique, 483.
— DE CHROME. Action sur les hydrocarbures aromatiques, 450.
OXYDE D'AMYLE. Préparation, 2. — Action du sodium, 482.
— D'ARGENT (per-), 508.
— D'AZOTE. Combinaison avec l'acide sulfurique, 228; — avec l'hydrogène, 496.
— — (per-). Son spectre, 498.
— DE CARBONE. Combinaison avec le protochlorure de platine, 483.
— CUIVREUX, 420.
— CUIVRIQUE. Action sur les sels ammoniacaux, 505.

Oxyde de fer magnétique et ses combinaisons, 132.
— d'hydrogène (pér-). Présence dans l'air, 39.
— métalliques. Leur réduction par l'hydrogène, 48. — Leur cristallisation, 131.
Oxygène. Présence de l'azote dans l'oxygène réputé pur, 496.
Oxylépidène, 262.
Oxynévrine. Identité de la bétaïne, 517.
Oxysulfure de carbone. Formation, 497.
Oxytolidène et dérivés chlorés, 253.
Ozone. Action sur les corps explosifs, 554.

P

Papavérine. Caractère, 510.
Paratoluidine. *Voy.* Toluidine.
Peau. Modification par le tannage, 379.
Perchlorate de potasse. Solubilité, 335.
Phénate d'isopropyle et dérivés, 27.
Phénicine, 192.
Phénol et dérivés. Orthonitrodichlorophénol, 60. — Phénols bichlorés isomériques, 61. — Orthoamidodichlorophénol et dérivés, 62. — Nouvelle réaction du phénol, 92. — Dérivés sulfoconjugués, 159. — Action de l'acide chlorosulfurique, 161. — Réaction de l'ammoniaque, 314. — Phénol biiodé, 353. — Phénol dérivé des acides oxybenzoïques, 355. — Action de $COCl^2$ sur le phénol, 439. — Ses éthers chlorés et bromés, 441.
Phénylcarbamide (di-) bi- et tétrabromée, 167.
Phénylguanidine (di-), 528.
— (tri), 55, 164. — Nouveau mode de formation, 245. — Forme cristalline, 246. — Action du sulfure de carbone, 528, 529. — Autres réactions, 529.
— — (tétra-) toluylène-diguanidine, 530.
Phloridzine, constitution et dérivés acétiques, 465.
Phlorone. Préparation et propriétés, 72. — Hydrophlorone, chlorhydrophlorone, 73. — Chlorophlorone, dichlorhydrophlorone, 74.
Phosphamides. Phosphotriamide, 351. — Phosphodianilide; sulfophényl-bichlorophosphamide, 352.
Phosgène. *Voy.* Oxychlorure de carbone.
Phosphates. Fabrication des phosphates assimilables, 91.
— d'urane. Transformation en azotate, 135. — Nitrophosphate, 135.
Phosphore. Recherche par le spectroscope, 289. — Action de l'acide iodique, 320. — Allumettes de sûreté, 473.
Picrotoxine dans la bière, 191.
Pierres précieuses artificielles, 475 et suiv.
Pigments de la bile et de l'urine, 84, 212.
Pipérine. Triiodure, 180.
Pipéronal. Action de PCl^5, 456.
Platine. Dépôt sur le verre, 477. — Action de $COCl^2$, 483. — Chlorures doubles des bases ammoniacales du platine, 503. — Bases ammoniacales organiques, 518.
Platinocyanures. Comb. avec l'iode, 144.
— de baryum. Préparation, 336.
Propane. Dérivés, 345.
Propylphrynite et dérivés : bromodichlorhydrine, 151. — Trichlorhydrine, 152. — Préparation, 152. — Sulfopropylphrycite, 153. — Constitution, 154, 433.
Pseudotoluidine. *Voy.* Toluidine.
Pyroxyline, 435.
Pyrrol, 80.
Pyridine et dipyridine, 468.

Q

Quinine. Action du permanganate, 178.
Quinoline. Dérivés, 477.
Quinquinas. Essais, 191, 511.

R

Ratanhine et ses combinaisons, 548.
Régianine, 550.
Rouge de naphtaline, 95.
— de xylidine, 95.

S

Salicyliques (composés). Rectification de M. Kraut, 33. — Salicylide, 33. — Rech. de M. Henry, 174.
Salicylonitrile, 25, 252. — Dérivés chlorés et nitrés, 252.
Sanguinarine, 275. — Sels, 276. — Propriétés, 277.
Santal. Recherches de M. Weidel, 471. — Réactions et dérivés, 472.
Santonine. Recherche de la strychnine, 510.
Savons. Essais, 555.
Sels. Doubles décompositions, 383, 410. — Absorption par le noir animal, 383. — Densité de leurs solutions, 490.

Sélénium. Recherches de M. Rathke. Modifications allotropiques, 324. — Sulfures, 325. — Sélénéthyle, 327. — Chlorure de triéthylsélénine, 328. — Acides éthyléléniens, 329. — Préparation des acides de sélénium, 331.
Silice. Hygromètre, 509.
Silicium. Chaleur de combinaison, 196, 216. — Chaleur de transformation isomérique, 217. — Action de l'acide iodique, 322.
Sodium. Action du chlore, 418.
Soie de Jama-May, 379.
Soude. Hydrate cristallisé, 419.
Soufre. Chaleur de transformation, 37. Solubilité dans les huiles de houille, 40. — Son action sur les gaz, 130. — Combinaison avec l'hydrogène, 227, 498. — Recherche au spectroscope, 289. — Dosage, 333, 334. — Sa teneur dans les fontes, 382. — Union avec PCl^3, 495.
Spectre de quelques composés dans les mélanges en équilibre, 109. — Recherche du soufre et du phosphore, 289. — Analyse spectrale, 412. — Spectre des oxydes d'azote, 498; — du perchlorure de manganèse, 499.
Stanméthyles et **Stannéthyles.** Action physiologique, 85.
Strontium. Préparation, 235.
Strychnine et dérivés. Periodures, 180. — Recherche dans la santonine, 510.
Succiniimide argentique. Action de l'iode, 520.
Succiniques (dérivés). Succinylphénol, 347. — Thiosuccinate de potassium et anhydride thiosuccinique, 348.
Sucre. Interversion, 195, 349, 350. — Sucre inactif produit par l'inversion, 484. — Transformation des acides du raisin en sucre, 377. — Présence dans la racine de garance, 479.
Sulfammoniates (di-, tri- et tétra-), 414.
Sulfate de cérium, 234; — céroso-thalleux, 235.
— **de didyme,** 233.
— **sodico-magnésien,** 502.
— **de zinc** ammoniacal, 132.
Sulfazotés (corps), 414.
Sulfhydrate de crésyle et dérivés, 255.
Sulfines. Recherches de M. Dehn, 343.
Sulfures d'or, 137.
Sulfobismuthite de sodium, 500.
Sulfocarbanilide. Produits de désulfuration, 54, 164, 246, 528.
Sulfocarbotoluide. Action de $HgCl^2$, 246.
Sulfocuprates, 500.
Sulfocyanates alcooliques. Leurs isomères correspondant à l'essence de moutarde, 54. — Trisulfocyanate d'allyle, 427. — Sulfocyanate de benzyle, 428; — d'isopropyle, 147.
Sulfocyanate d'argent. Action de AzH^3, 141.
Sulfodiéthyle. Bromure et iodure, 329.
Sulfoferrite d'argent, 499; — de sodium, 500.
Sulfophénylbichlorophosphamide, 352.
Sulfopropylphycite, 153.
Sulfotolide, 447.
Sulfures. Action des sulfures alcalins sur les sulfures métalliques, 113.
— **de carbone.** Purification, 323. — Congélation, 419. — Action de PCl^5, 424. — Sa présence dans le gaz, 478. — Action de SO^3, 497.
— **d'étain.** Fixation sur laiton, 475.
— **d'isopropyle,** 147.
— **de manganèse,** 136. — Action de quelques agents, 423.
— **de phosphore** (tri-). Action sur l'acétone, 148.
— **de sélénium,** 325.
— **de succinyle,** 348,
— **de tétréthyle,** 327.
— **de tolallyle,** 261.
Sulfurées. Désulfuration des éthylsulfurées, 511; — de la sulfurée normale, 513.

T

Tabac. Végétation, 374.
Tannage, 379.
Tantale, 506.
Tarconine, 179.
Terpène. Action du bioxyde d'azote, 272.
Terres arables. Recherche de l'acide phosphorique, 49.
Tétraméthylbenzol, 532.
Tétraphénol, 527.
Tétréthylammonium, tétréthylphosphonium et tétréthylstibium. Periodures, 180.
Thallium. Dérivés éthylés, 431.
Théobromine. Periodure, 180.
Thermomètre de M. Lamy, 117.
Thiobenzamide. Action de l'iode, 448.
Thionessal, 261.
Thiosuccinate de potassium, 348.
Toluène. Toluène bromé, 32, 122, 172, 254. — Action de l'acide sulfurique sur le toluène chloré $C^6H^5.CHCl^2$. Toluène chloré $C^6H^4Cl.CH^3$ dérivé de la paratoluidine, 263. — Dérivés benzoïques, 266. — Action de l'oxychlorure de chrome, 451.
— **nitrés,** 69.
Toluidine. Note de M. Wallach sur la pseudotoluidine, 32. — Parachlorotoluidine, 64, 361. — Action du brome sur la toluidine, 66 — Relation des toluidines avec les acides benzoïques, 69. — Réponse de M. Rosenstiehl à

la note de M. Wallach, 122. — Pseudotoluidine et ses sels (Huebner et Wallach), 169. — Constitution de la pseudotoluidine (Koerner), 170. — Bromotoluènes et toluidines qui en dérivent (Rosenstiehl et Nikiforoff), 172. — Nitrotoluènes et toluidines isomériques (Beilstein et Kuhlberg), 262. — Chlorotoluidines isomériques, 360.
TOLUQUINONE et dérivés, 356.
TOLYLGUANIDINE (tri-). Production et forme cristalline, 246.
TRIBENZYLAMINE, etc. *Voyez* BENZYLAMINE, etc.
TRIBROMHYDRINES, 390.
TRICARBHEXANILIDE. Sa nature, 55.
TRICHLORHYDRINES, 385, 393.
TRIÉTHYLSULFINE. Periodure, 181.
TRUFFE. Principes constituants, 371.
TYROSINE. Constitution. Action de l'acide chromique, 466. — Action de l'acide azotique, 467; — de l'acide azoteux, 467. — Chloroplatinate, 467.

U

URANE. Transformation du phosphate en azotate; nitrophosphate, 135.
URÉE. Transformation en acide carbamique, 237. — Sa formation dans l'organisme, 373. — Faits relatifs aux urées, 531. — Urées sulfurées, *Voyez* SULFURÉES.

V

VALÉRIANATE D'ÉTHYLE Action du sodium, 238.
VÉGÉTATION. Migration des principes immédiats, 2. — Végétation du tabac, 374. — Répartition des alcalis dans les végétaux, 375. — Influence de la lumière, 376, 378.
VERNIS pour fer, 89.
VERT D'ANILINE, 171, 279. — Fabrication, 280. — Composition, 282. — Produits secondaires de sa fabrication, 285.
VINS. Congélation, 197. — Causes qui les font vieillir, 378.
VOLUMES ATOMIQUES des liquides et des corps simples, 222.

X

XYLÈNE (ortho-), 268. — Action de l'oxychlorure de chrome, 451.
XYLIDINE. Rouge, 95. — Xylidine isomérique, 270. — Xylidine dérivée de l'éthylbenzine, 264; — de l'isoxylène, 361. — Acétoxylide, 539. — Mexylidine, 540.
XYLYLAMINES (mono-, bi- et tri-), 70.
XYLYLGUANIDINE (di-), 540.

Z

ZINC. Purification, 86. — Enduit noir pour zinc, 90. — Ses sels ammoniacaux, 132.
ZINC-ÉTHYLE. Action de l'oxygène, 146. — Préparation, 346.
ZIRCONIUM, 507.

ERRATA.

P. 97, ligne 17 d'en bas, *au lieu de* P. BURRESI, *lisez* L. BOMBICCI.

P. 159, ligne 8, *au lieu de* monobromobenzylsulfureux, *lisez* monobromophénylsulfureux.

P. 222, ligne 8, *au lieu de* FRANCK WIGGLESWORTH FRANK, *lisez* FRANCK WIGGLESWORTH CLARK.

P. 245, ligne 28, *au lieu de* acétanilide nitrée, *lisez* acétanilide.

P. 247, ligne 1 d'en bas, *au lieu de* 236° *lisez* 263°.

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS (1)

(1870)

Siége de la Société : Rue Bonaparte, 44

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT)

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS

MM. ARMAND.
BERTHELOT.
BECKERS.
CAVENTOU (Eugène).
CLOËZ.
DUMAS (J.-B.).
FRIEDEL (C.).
GUIGNET.
GUNDELACH.
LECOQ DE BOISBAUDRAN.
MARGUERITTE.
MURRAY.
ROUSSILLE.
SALET.
SCHEURER-KESTNER.
THENARD (baron).
TUTSCHEFF.
WILLM (Ed.).
WURTZ (Ad.).

MEMBRES RÉSIDANTS

MM. ALFROY DUGUET, à Aubervilliers, rue Landy, usine de Saint-Gobain.
ASSELINE, 18, rue Labruyère.
AUDOUIN (Paul), 14, rue Cuvier.
BALARD [de l'Institut], 104, rue d'Assas.
BARRAL, 72, rue Notre-Dame-des-Champs.

(1) *MM. les Membres sont instamment priés de donner connaissance aux Secrétaires ou à l'Agent de la Société des changements survenus dans les adresses.* (Affranchir.)

MM. Barreswil, 16, rue Saint-Florentin.
Bérard (Paul), 80, rue de Grenelle.
Bernard, 71, chaussée du Maine.
Berthelot (M.), souscripteur perpétuel, 57, boulevard Saint-Michel.
Bertrand (Emile), ingénieur, 52, rue Gay-Lussac.
Bouchardat (Gust.), 8, rue du Cloître-Notre-Dame.
Bouilhet, 56, rue de Bondy.
Bouis (Jules), secrétaire de la Société, 30, rue Jacob.
Bourgoin, hôpital des Enfants-Malades.
Bourgougnon, 43, rue de la Victoire.
Boussingault (Joseph), 6, rue des Vosges.
Boutmy (Eugène), 24, rue de Condé.
Briois, 4, rue de la Douane.
Brunet, 17, rue Duguay-Trouin.
Buchet, 17, rue de la Roquette.
Buignet, 3, rue de Médicis.
Byasson, pharmacien en chef à l'hôpital du Midi.
Cahours (A.) [de l'Institut], hôtel des Monnaies.
Carles, à l'École de Pharmacie.
Carlet, membre du conseil de la Société, 49, rue de Paradis-Poissonnière.
Caron, au laboratoire du Comité de l'artillerie, place St-Thomas-d'Aquin,
Caventou (Eugène), trésorier de la Société, souscripteur perpétuel, 51 *bis*. rue Sainte-Anne.
Champion, 7, rue de Turin.
Chevalet, 9, quai Malaquais.
Christofle, 56, rue de Bondy.
Clermont (de), membre du conseil de la Société, 14, rue de l'Université.
Cloëz, membre du conseil de la Société, souscripteur perpétuel, 7, rue Linné.
Cornu, 37, boulevard Saint-Michel.
Davanne, 82, rue Neuve-des-Petits-Champs.
Debray, membre du conseil de la Société, 76, rue d'Assas.
Decaux, 107, rue Notre-Dame-des-Champs.
Dehérain, 15, rue de Madrid.
Demonchy, 51, boulevard Saint-Michel.
Depouilly (Paul), 15, rue Levert, à Belleville.
Depouilly (Ernest), 15, rue Levert, à Belleville.
Descamps, 11, chaussée du Maine.
Deville (Henri Sainte-Claire) [de l'Institut], vice-président de la Société, 47, rue de Madame.
Dorvault, 7, rue de Jouy.
Dumas (J.-B.) [de l'Institut], président d'honneur de la Société, souscripteur perpétuel, 69, rue Saint-Dominique Saint-Germain.

MM. Dunod, 49, quai des Grands-Augustins.
Duriez (Léon), 19, rue Doudeauville, à la Chapelle.
Fernet, 93, rue des Feuillantines.
Ferrouillat, École pratique de la Sorbonne.
Fontaine, 2, place de la Sorbonne.
Fordos, hôpital de la Charité, rue Jacob.
Fremy [de l'Institut], 33, rue Cuvier.
Friedel (Ch.), président de la Société, souscripteur perpétuel, à l'École impériale des mines.
Fumouze (Armand), 78, rue du Faubourg-Saint-Denis.
Gal, 5, place de la Sorbonne.
Gatine, 141, boulevard Saint-Michel.
Gautier, membre du conseil de la Société, 76, rue des Feuillantines.
Girard (Aimé), à l'École polytechnique.
Girard (Charles), 2, rue Monge.
Godin-Duchapt, 96, rue du Faubourg-Saint-Martin.
Grange, École pratique de la Sorbonne.
Grimaux, membre du conseil de la Société, 23, rue Bréa.
Guébin, au Collége de France.
Guelliot, interne à l'hôpital de Lourcine.
Guillaumet, avenue du Château, à Puteaux (Seine).
Guyerdet, 49, rue Saint-Placide.
Hardy, 61, rue des Saints-Pères.
Hautefeuille, 8, rue Neuve-Sainte-Catherine.
Henninger, à l'École de médecine.
Horsin-Déon, 15, rue des Moulins.
Hulot, à l'hôtel des Monnaies.
Jacquelain, 34, rue de Vaugirard.
Jannettaz, 11, rue Guy-Labrosse.
Joffre (Jules), 23, rue Hauteville.
Jungfleisch, archiviste de la Société, 19, rue Linné.
Kraft, 65, rue d'Hauteville.
Lacalle, 24, rue de Rivoli.
Laget, 167, rue Saint-Jacques.
Lalande (Félix de), 23, rue Bréa.
Lamy, vice-président de la Société, 77, boulevard Saint-Michel.
Laroche, 29, rue Miroménil.
Lauth, vice-président de la Société, 31, rue de Fleurus.
Lebel, à l'École de médecine.
Le Blanc (Félix), memb. du cons. de la Société, 9, r. de la Vieille-Estrapade
Lefort, 87, rue Neuve-des-Petits-Champs.
Lelong, 153, rue de Courcelles.
Lemoine, 19, rue du Sommerard.

MM. Lhote, 51, rue de Dunkerque.
Luynes (Victor de), 73, rue de Vaugirard.
Mabille, 15, quai de Grenelle
Marcano, 73, boulevard Saint-Germain.
Margueritte, souscripteur perpétuel, 1, rue de Boulogne.
Martin (Émile), 25, rue du Marché, à Grenelle.
Massignon, 93, rue Saint-Honoré.
Masson, interne à l'hôpital des Enfants-Malades.
Maumené, 105, boulevard de Neuilly.
Montreuil, 9, rue Bonnet, à Clichy.
Naquet (Alfred).
Noaillon, 24, rue Duméril.
Orfila (Louis), 2, rue Casimir-Delavigne.
Pasteur [de l'Institut], à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm.
Peligot (Eugène) [de l'Institut], hôtel des Monnaies.
Pelouze (Eugène), 17, rue de l'Université.
Perrault, 41, rue de Lafayette.
Personne, membre du conseil de la Société, à l'hôpital de la Pitié.
Petit, 1, rue de l'Observatoire.
Pisani, 29, rue de l'Ancienne-Comédie.
Plessy (Mathieu), 84, boulevard Saint-Germain.
Poinsot, 45, rue d'Hauteville.
Poirier, manufacturier à Saint-Denis.
Pons, interne à l'hôpital Saint-Louis.
Popesco (Chrestien-Philippe), 12, rue des Écoles.
Prinvault, 2, rue Adam.
Rabourdin, interne à l'hospice des Enfants-Malades.
Riban, au Collége de France.
Riche (Alfred), hôtel des Monnaies.
Rigout, à l'École des Mines.
Rohart, 72, rue Saint-Louis, Batignolles.
Rommier (Alph.), 6, place Saint-Sulpice.
Ronna, place Vendôme, au Crédit mobilier.
Roucher, pharmacien en chef de l'hôpital du Gros-Caillou.
Rousseau (Émile), 66, rue des Écoles.
Roussin (Z.), 5, avenue de Villars.
Salet (Georges), vice-secrétaire de la Société, souscripteur perpétuel, 14, avenue Raphaël, à Passy.
Salleron, 24, rue Pavée, au Marais.
Savigny, à l'École pratique de la Sorbonne.
Schloesing, à la Manufacture impériale des tabacs.
Schützenberger, vice-président de la Société, 40, rue des Ecoles.
Sicard, à la Pharmacie centrale, 47, quai de la Tournelle.

MM. Silva, 33, rue Monsieur-le-Prince.
Terreil, vice-secrétaire de la Société, 11, rue Royer-Collard.
Thenard (baron Paul) [de l'Institut], souscripteur perpétuel, 6, place Saint-Sulpice.
Thibault (Paul), 3, cour de Rohan, passage du Commerce.
Thiercelin (Dr), membre du conseil de la Société, 8, rue Vavin.
Tissandier, 46, rue de Larochefoucauld.
Troost, membre du conseil de la Société, 16, rue Saint-Florentin.
Vée, 24, rue Vieille-du-Temple.
Vigier (G.), 60, rue du Bac.
Vigier (Ferd.), 12, rue Delambre.
Vogt (G.), 14, rue de Rivoli.
Willm (Edmond), secrétaire de la Société, souscripteur perpétuel, 139, rue de Rennes.
Wislin, 23, rue Cassette.
Worms de Romilly, 22, rue Bergère.
Wurtz (Ad.) [de l'Institut], membre du conseil de la Société, souscripteur perpétuel, 27, rue Saint-Guillaume.
Wyrouboff, membre du conseil de la Société, 5, rue des Beaux-Arts.

MEMBRES NON RÉSIDANTS

MM. Alexandre, pharmacien à Bordeaux.
Alexeyeff, professeur à l'Université de Kiew (Russie).
Andouard, pharmacien à Nantes.
Armand, souscripteur perpétuel, rue Nicolitaya, maison Hardzskoski, à Saint-Pétersbourg.
Bardy, à Zurich (Suisse).
Baubigny, 37, rue des Vosges, à Orléans.
Baumetz, Mieres del Camino, Asturies (Espagne).
Béchamp, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier.
Beckers, souscripteur perpétuel, à Toulazin (Russie).
Beilstein, professeur à l'Institut technologique, à St-Pétersbourg (Russie).
Bidard, à Rouen.
Blank (Hugo), rue Meissenheim, à Bonn.
Bombicci, professeur à Bologne (Italie).
Boutlerow, professeur à l'Université de Kasan (Russie).
Brivet, à Salindres (Gard).
Brousse, pharmacien à Bourganeuf (Creuse).
Buchanan, 10, Moray place, Édimbourg (Écosse).

MM. Bruckner, à Thann.
Caignet, pharmacien, à Chauny (Aisne).
Campani, professeur à Sienne (Italie).
Cannizzaro, professeur à l'Université de Palerme (Italie).
Carrington-Bolton, à New-York.
Cavy, interne à la Pitié.
Chancel, à Montpellier.
Charbonnier, pharmacien à Clermont-Ferrand.
Chydenius, à Helsingfors (Finlande).
Clarck, à Glascow.
Clève, 12, Nonnalsgatan, à Stockholm (Suède).
Corenwinder, à Haubourdin (Nord).
Crace-Calvert, Royal Institution, à Manchester (Angleterre).
Crafts (J. M.), 16, Marlborough-Street, à Boston (États-Unis).
Dalton (Santiago A.), 7, San Igniacio, à la Havane.
Darmstaedter, 44, rue Condorcet, à Paris.
Depouilly (Charles), 21, rue de Bellefond, à Paris.
Designolle, 3, rue Laffitte, à Paris.
Dessaignes, membre du conseil de la Société, à Vendôme (Loir-et-Cher).
Desailly, à Grandpré (Ardennes).
Dewalque, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
Dollfus (Eug.), à Mulhouse.
Donny, ingénieur civil à Aix (Bouches-du-Rhône).
Duclaux, professeur suppléant à la Faculté des sciences de Clermont (Puy-du-Dôme).
Dupré, rue des Tanneurs, à Strasbourg.
Eghis, à Odessa (Russie).
Fausto Sestini, à Forli (Italie).
Favre (P.-A.), professeur à la Faculté des sciences de Marseille, membre du Conseil de la Société.
Ferreira (Antoine), à Rio de Janeiro (Brésil).
Filhol, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse.
Filipuzzi, professeur à Padoue (Italie).
Gautier fils, 16, rue Constantine, à Lyon.
Gossin, professeur au Prytanée, à la Flèche (Sarthe).
Gros-Renaud, à Déville, près Rouen.
Guichard (P.), pharmacien à Charenton (Seine).
Guignet, souscripteur perpétuel, à Giez (Haute-Marne).
Gundelach, souscripteur perpétuel, à Manheim (grand-duché de Bade).
Haagen, 6, Annastrasse, à Aix-la-Chapelle (Prusse).
Haeffely, 2, faubourg de Miroir, à Mulhouse.
Henrivaux, chimiste, à Saint-Gobain (Aisne).
Henry, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).

MM. Hoffacker, à Stuttgart (Wurtemberg).
Houzeau, professeur à l'Ecole des sciences, à Rouen.
Jodin, à Stenay (Meuse).
Joulin, ingénieur à la poudrerie impériale de Toulouse.
Jourdin, 96, rue de la Mare, chaussée de Ménilmontant.
Jouvin, professeur à l'Ecole navale à Rochefort.
Kekulé (A.), professeur à l'Université de Bonn (Prusse).
Koechlin (Camille), à Mulhouse.
Koechlin (Horace), à Niedermorschwiller (Haut-Rhin).
Kolb, ingénieur civil à Amiens (Somme).
Kopp (Émile), au Musée royal italien de l'Industrie, à Turin.
Kosmann, agrégé à l'École de pharmacie de Strasbourg.
Kuhlmann (Frédéric), membre du conseil de la Société, à Lille (Nord).
Ladenburg, 4, Theaterstrasse, à Heidelberg (grand-duché de Bade).
Ladrey, professeur à la Faculté des sciences à Dijon.
Latour, pharmacien en chef à l'hôpital militaire à Lyon.
Lay, à Thann (Haut-Rhin).
Lecoq de Boisbaudran, souscripteur perpétuel, à Cognac (Charente).
Leloup, à Arras (Pas-de-Calais).
Lemaire, 9, rue Guy-Labrosse.
Lengellé, pharmacien, à Tarbes.
Leroy (Henri), pharmacien, au Havre.
Lieben, professeur à l'Université de Turin (Italie).
Liès-Bodard, professeur à la Faculté des sciences, à Strasbourg.
Lippmann, à Vienne (Autriche).
Lisikiewitsch, 15, rue Jacob.
Loir, professeur à la Faculté des sciences, à Lyon.
Louguinine, 3, rue de Fleurus, à Paris.
Malaguti, membre du conseil de la Société, recteur de l'Acad., à Rennes.
Maréchal, pharmacien, au Cateau (Nord).
Martin (Louis de), 22, boulevard du Jeu-de-Paume, à Montpellier.
Maxwell-Lyte, à Dax (Landes).
Melsens, examinateur à l'École royale militaire, à Bruxelles.
Moiroux, à Nantua (Ain).
Monnier, pharmacien à Nyon (Suisse).
Monnot, 1, rue Bourbon-le-Château (Paris).
Monoyer (Ferdinand), agrégé de la Faculté de médecine, à Strasbourg.
Murray, souscripteur perpétuel, pharmacien à Buenos-Ayres.
Oppenheim, 6, Hohenzollernstrasse, à Berlin.
Pagnoul, professeur au lycée, à Arras.
Perret, pharmacien à Moret (Seine-et-Marne).
Perrot (Ad.), 8, rue de l'Hôtel-de-Ville, à Genève (Suisse).
Pesier, à Valenciennes (Nord).

MM. Peytral, pharmacien à Marseille.
Phipson, 4, the Cedars, Putney, à Londres.
Pierre (Isidore), doyen de la Faculté des sciences, à Caen.
Pierrehugues, 18, rue du Canon, à Toulon.
Poumarède, à Caussade (Tarn-et-Garonne).
Purgold (Th. de), 52, Furstatskaja, à Saint-Pétersbourg.
Rack (Albert), à Mulhouse (Haut-Rhin).
Renard, 17, rue Haxo, à Marseille.
Renault, pharmacien en chef de l'hôpital de Vaucluse, près Paris.
Richard, chimiste à Mulhouse.
Risler (Eugène), à Nyon (Suisse).
Ritter, 2, rue de l'Épouvantail, à Strasbourg.
Roche, pharmacien à Rochefort.
Rosenstiehl, 4 *bis*, faub. de Belfort, à Mulhouse (Haut-Rhin).
Roussille, souscripteur perpétuel, à Montluel (Ain).
Saintpierre, à Montpellier (Hérault).
Scheurer (Albert), à Thann (Haut-Rhin).
Scheurer-Kestner, souscripteur perpétuel, à Thann (Haut-Rhin).
Scheurer (Oscar), à Thann (Haut-Rhin).
Schlagdenhaufen, à l'École de pharmacie de Strasbourg.
Schlumberger (Albert-Édouard), Mer-Rouge, à Dornach, près Mulhouse (Haut-Rhin).
Schneider, professeur, 6, rue Saint-Jean, à Mulhouse (Haut-Rhin).
Simpson (Maxwell), 33, Welligton road, à Dublin (Irlande).
Sirand, pharmacien à Grenoble.
Stacewitz, professeur à Ploëk, par Varsovie (Pologne).
Stas (J.), de l'Académie royale de Belgique, 13, rue Juncker, à Bruxelles.
Tantin, pharmacien à Flers (Orne).
Tessié du Motay, 44, rue Laffitte, à Paris.
Thierry-Mieg, rue du Havre, à Mulhouse (Haut-Rhin).
Timiriasef, 5, rue Corneille.
Tollens (Bernh.), à Coimbre (Portugal).
Tregouet, à Séran, près Malestroit (Morbihan).
Tutscheff, souscript. perpétuel, professeur à l'Université de Kiew (Russie).
Usiglio, directeur de l'usine de produits chimiques à Chauny (Aisne).
Uzielli, à Livourne (Italie).
Velten, 41, rue Bernard-des-Bois, à Marseille.
Velter, ingénieur civil, à l'École impériale d'Agriculture de Grignon (Seine-et-Oise).
Violette, professeur à la Faculté des sciences à Lille.
Zavizianos, pharmacien à Corfou (Grèce).
Zürcher (Ch.), à Cernay (Haut-Rhin).

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

Reconnue comme Établissement d'utilité publique, décret du 27 novembre 1864

SÉANCE DU 21 JANVIER 1870

RAPPORT

SUR LES COMPTES DU TRÉSORIER POUR L'EXERCICE 1869

PAR UNE COMMISSION COMPOSÉE DE

MM. TROOST, SCHUTZENBERGER & THIERCELIN, rapporteur

Lu dans la Séance du 21 Janvier 1870

MESSIEURS,

Désignés par le conseil de la Société pour vérifier les comptes arrêtés le 31 décembre dernier, nous avons l'honneur de vous exposer les résultats de notre examen.

Le nombre des membres était, au 1er janvier 1869, de 289, se décomposant de la manière suivante : membres résidants, 141; membres non résidants, 148. Les admissions pendant l'année ont été de quinze; mais, par suite des démissions et autres causes de retraites, il est résulté qu'au 31 décembre, le nombre des membres s'est trouvé réduit à 283, dont 140 membres résidants et 143 non résidants. Espérons que cette diminution ne sera qu'un temps d'arrêt dans le développement progressif de la Société, qui a trop de raisons d'être, qui répond trop

à des besoins véritables, pour craindre de la voir courir des dangers sérieux. Cependant, nous n'avons pas cru devoir rester muets devant un fait si considérable. Nous adjurons donc tous les membres jeunes ou vieux, illustres ou non, de se souvenir que l'abstentéisme est le plus grand agent de dissolution, et qu'un des meilleurs moyens d'attirer des membres nouveaux, de faire des prosélytes, consiste, pour chacun de nous, à assister aux séances et à mettre, dans la mesure du possible, ses collègues dans le secret de ses préoccupations scientifiques.

L'état des finances est des plus satisfaisants, et nous avons remarqué avec plaisir un accroissement continu dans la fortune de la Société, ainsi que le prouvera l'exposé suivant :

Les recettes de l'année se composent :

1° des cotisations et droits d'entrée des membres résidants et non résidants.....	6,206 f.	»
2° de trois cotisations perpétuelles reçues de MM. Willm, Lecoq de Boisbaudran et Friedel, chacune de 300 francs, ensemble.....	900	»
3° du revenu de soixante-sept obligations de chemin de fer, dont cinquante nomimatives et dix-sept au porteur, produisant annuellement, les premières, 15 fr., et les secondes, 14 fr. 56; soit en tout.....	997	51
4° de l'argent restant en caisse au 1er janvier 1869....	700	44
Le tout produisant un total de.....	8,803	95

Là ne devraient pas se borner les recettes. Un certain nombre de membres ont négligé de payer leurs cotisations en temps convenable. Il en est résulté préjudice pour la Société, et pour les retardataires suppression du *Bulletin*. De là de la mauvaise humeur, et des malentendus provoquant des retraites où tous perdent quelque chose; et

ceux qu'on abandonne et ceux qui s'éloignent. Une plus grande régularité dans les versements des cotisations remédierait à ces ennuis. Le montant des souscriptions non payées et considérées comme perdues est de 1,982 fr. Nous regrettons d'autant plus ce déficit, que nous voulons vous proposer un emploi spécial des fonds libres de la Société.

Les dépenses sont réparties de la manière suivante :

1° Location de la salle consacrée aux séances.	800 f.	»
2° Traitement de l'agent employé aux écritures	400	»
3° Frais de recouvrement (commissionnaire envoyé à domicile).....	73	50
4° Indemnité donnée au concierge.....	50	»
5° Impressions, affranchissements, timbres-poste, papiers, etc.....	220	95
6° Abonnement collectif au *Bulletin* et achat des leçons publiées dans l'année.....	4,686	85
7° Achat de trois obligations, pour emploi des trois cotisations perpétuelles.....	1,018	75
8° Transfert des obligations au porteur en obligations nominatives.....	17	80
Dépenses donnant le total de.....	7,267	85

Si des recettes montant à..	8,803	95
nous soustrayons les dépenses, dont le total, ainsi qu'il appert de ce qui est écrit plus haut, est	7,267	85
nous aurons un excédant de..	1,536	10

somme existant en effet dans la caisse de la Société.

La fortune immobilière, qui au 1er janvier 1869 était de 67 obligations de chemin de fer remboursables à 500 fr., a été augmentée de

trois obligations nouvelles, dont l'acquisition a répondu aux prescriptions du règlement imposant le devoir de capitaliser les cotisations perpétuelles au fur et à mesure qu'elles se présentent. Nous félicitons MM. Willm, Lecoq de Boisbaudran et Friedel d'être venus augmenter le nombre des membres perpétuels, qui se trouve aujourd'hui de 19.

La caisse des jetons nous a été présentée dans l'état suivant :

1° En caisse au 1er janvier 1869...	444 fr.	
2° Reçu en paiements de cotisations	293	
3° Revenus, après avoir été distribués par erreur.....	8	
Ensemble.....	745	ci 745 fr.
D'autre part, il en a été remis aux membres assitant aux séances.....		379
Il doit donc rester en caisse la différence entre ces deux nombres, soit 366, ce qui a lieu en effet, ci.....		366 fr.

Avant de faire aucune remarque sur la fortune actuelle de la Société et sur l'emploi que nous croyons en devoir conseiller, permettez-nous de vous signaler le petit nombre de jetons de présence distribués pendant l'année, 379 seulement. Ce chiffre prouve que beaucoup d'entre nos collègues oublient le jour et l'heure de nos réunions. Une société savante n'a pourtant de vitalité qu'à la condition que ses membres se réuniront et se rencontreront souvent. Avec une salle pleine, les communications sont plus nombreuses, plus animées et mieux écoutées; par suite elles sont plus profitables, et n'est-ce rien que l'occasion de se voir souvent, de se connaître mieux et de mieux s'apprécier ? Nous ne jetons pas un cri d'alarme, mais nous prévenons nos collègues. Souvenons-nous de ce double fait : 379 jetons seulement ont été distribués, ce qui donne une moyenne de moins de vingt membres par soirée; et le nombre des membres a diminué de 6.

En dehors des 70 obligations de chemin de fer, constituant la fortune inaliénable de la Société, et dont le revenu d'un millier de francs doit faire face aux engagements pris à l'avance, comme le loyer par exemple, nous avons encore en caisse, comme vous le savez, un excédant de 1,536 fr. 10, et votre commission des comptes s'est demandé quels conseils elle devait donner sur l'emploi ultérieur de cette somme.

Devrait-on la placer en totalité ou en partie, afin d'augmenter notre capital? Nous ne l'avons pas pensé. S'il est bon pour une société de faire des économies, il faut encore qu'il y ait une mesure. Le règlement, en prescrivant la capitalisation du produit des cotisations perpétuelles, a répondu suffisamment à un besoin réel. Trois membres ont acquis des droits à nos félicitations, en prenant cette année le titre de membres perpétuels. Espérons que ce bon exemple sera suivi et que, d'année en année, le capital social s'accroîtra par le fait seul de l'exécution des prescriptions du règlement.

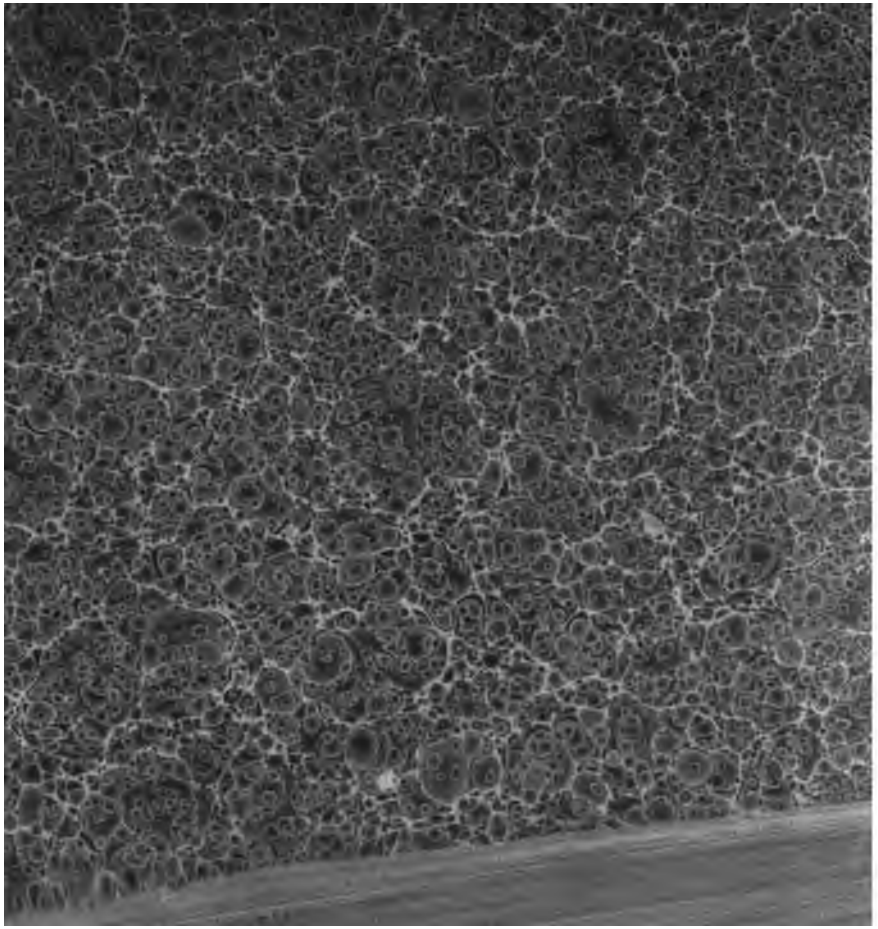
Les 1,536 fr. 10 restent donc complétement libres. Tout en reconnaissant que les frais d'impression, les modifications qu'on pourra apporter au Bulletin, et enfin les éventualités imprévues, pourront réclamer l'emploi d'une partie de cette somme, concurremment avec celle que doivent fournir les cotisations futures, nous nous sommes demandé si des idées de prévoyance exagérées étaient bien placées dans l'esprit d'une société. Si chaque jour a ses charges, il doit avoir aussi ses profits. Pensons à demain sans doute, mais pensons-y de manière à faire partager à aujourd'hui les avantages que nous lui préparons. Le meilleur moyen de répondre aux besoins du présent et de l'avenir, vous le connaissez tous, c'est la création d'une bibliothèque. Déjà plusieurs de nos honorables présidents ont fait de généreux efforts pour nous procurer des livres et des journaux, et surtout un lieu de réunions, sinon quotidiennes, du moins assez fréquentes pour qu'on prît l'habitude de les fréquenter. Jusqu'à présent, on n'a pas encore atteint le but poursuivi. Mais à mesure qu'une bonne idée vieillit, elle mûrit; et ce qui n'a pas réussi hier, peut et doit réussir demain. Votre commission a donc pensé que, pour le moment, ce qu'il y avait de mieux à faire, était de mettre la moitié de l'encaisse

actuelle à la disposition de M. le président, pour l'aider dans le travail de création d'une bibliothèque. Pourquoi ne peut-elle offrir aussi les 1,982 fr. qui sont dus? Elle a de plus pensé qu'on pouvait, sans engager outre mesure l'avenir, décider que désormais on appliquerait tous les ans la moitié des excédants aux besoins de cette même bibliothèque, tant elle pense que cette création donnerait de vie à notre Société! Nous vous proposons donc cette mesure, non-seulement pour cette année, mais encore pour les années suivantes.

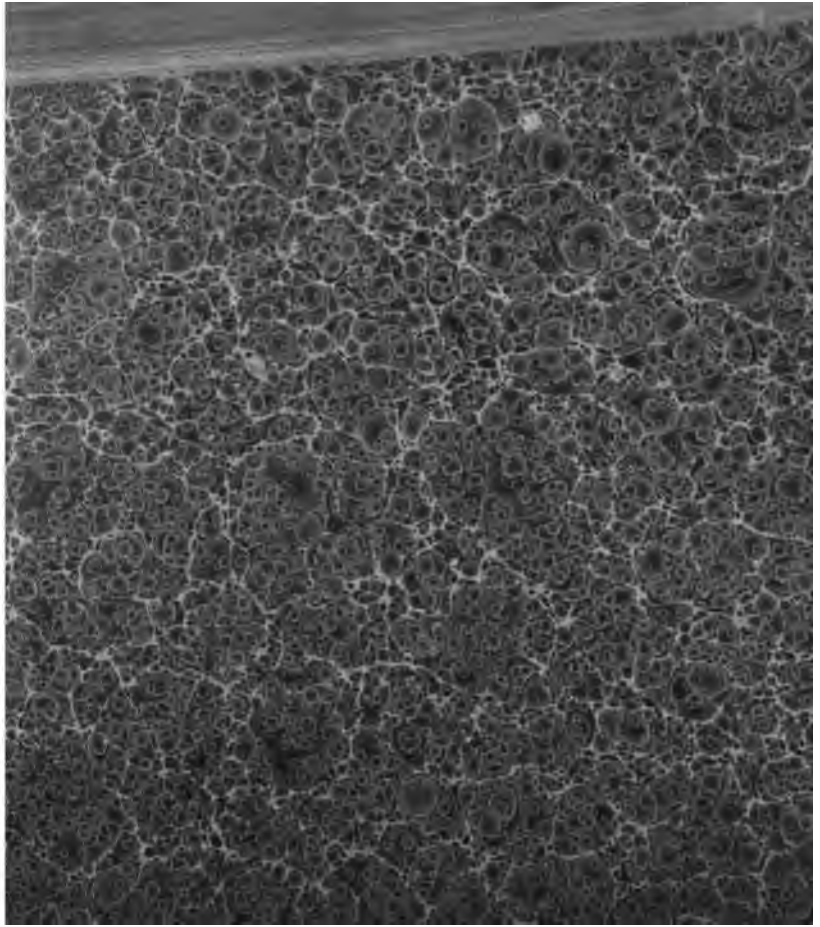
En finissant, permettez-nous, Messieurs, de vous exprimer tout le plaisir que nous avons eu à étudier et admirer la comptabilité de M. le trésorier. Tout est non-seulement parfaitement en règle, mais tout est si clair, si bien disposé, si bien présenté, que les personnes les plus étrangères aux chiffres et aux comptes, s'y reconnaissent de suite. Nous avons donc l'honneur de vous proposer de voter des remercîments à notre honorable collègue, et faisons des vœux pour qu'il veuille bien garder indéfiniment un poste qu'il occupe si bien.

TROOST, SCHUTZENBERGER, THIERCELIN, *rapporteur*.

Paris. — Imprimé chez PILLET fils aîné, rue des Grands-Augustins, 5.



CHEMISTRY



CHEMISTRY